

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC**

**UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIA - UNACET**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

**DANILO FERREIRA NIERO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANO ALUMINA POR  
ROTA INORGÂNICA**

**CRICIÚMA  
2018**



**DANILA FERREIRA NIERO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANO ALUMINA POR  
ROTA INORGÂNICA**

Dissertação de Mestrado - DM  
apresentado ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como  
requisito à obtenção do título de  
Mestre em Ciência e Engenharia de  
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano  
Michael Bernardin

Co-Orientador: Prof. Dr. Oscar  
Rubem Klegues Montedo

**CRICIÚMA  
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

N676s Niero, Danila Ferreira.

Síntese e caracterização de nano alumina por rota inorgânica /  
Danila Ferreira Niero. - 2018.

108 p. : il.; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul  
Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais, Criciúma, 2018.

Orientação: Adriano Michael Bernardin.

Coorientação: Oscar Rubem Klegues Montedo.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Alumina. 3. Método sol-gel.  
I. Título.

CDD 23. ed. 620.5

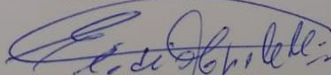
Danila Ferreira Niero

Síntese e caracterização de nano alumina por rota inorgânica.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

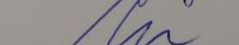
Criciúma, SC, 1º de fevereiro de 2018.

**Banca Examinadora:**



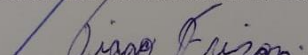
**Prof. Dr. Elidio Angioletto**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Michael Peterson**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Thiago Elias Allievi Frizon**

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela sua infinita misericórdia e por nunca me abandonar.

À meus pais e irmãos, pela dedicação do seu tempo, janta aos domingos, almoços aos sábados, risos, carinho, paciência e orações.

Aos componentes da equipe GMC, Grupo de Materiais Cerâmicos, que acompanharam minha caminhada nesse período, tornando meus dias mais leves e cafés mais fortes. Em especial ao colega Luis Philipe, que tanto me ensinou; à Morgana, que mesmo a distância foi um grande apoio e auxílio; à Silviany, pelos testes de adsorção e conversa fiada nos cafés; à Natássia, uma amiga especial; à Glaucia, por todas as caronas e amizade, e especialmente à Mariana, a qual nunca terei palavras para agradecer toda a sua paciência, amizade e apoio. Sem a Mari, este trabalho não teria sido tão bem lavado, centrifugado, seco, moído, chorado, com risos e uma pontinha de preocupação.

Ao IDT, Instituto de Engenharia e Tecnologia, junto com os laboratórios da UNESC: LabValora, Ladebima, CERTEC, LAMAT e seus técnicos/alunos, pelos empréstimos de equipamentos e análises realizadas.

Aos professores do PPGCEM e sua coordenação, principalmente à Srta. Vivian pela sua atenção, carinho e tamanha dedicação em tudo que faz.

Ao professor Dr. Adriano Michael Bernardin, por todo seu ensinamento, apoio, carinho, paciência e principalmente, humanidade. Não podemos esquecer dos cafés e discussões, quase sempre produtivos.

Aos colegas de PPGCEM, nem cabe a mim nomeá-los para não cometer o erro de esquecer algum de vocês: cada um foi essencial no processo do mestrado. Foi muito gratificante vivenciar estes momentos com vocês.

À todos que, direta ou indiretamente, me apoiaram ou auxiliaram de alguma forma. Sou uma pessoa rodeada de pessoas maravilhosas.

À CAPES, pelo auxílio financeiro e à UNESC, pelo ensino.



“Sê forte e corajoso; não temas,  
nem te espantes, porque o Senhor,  
teu Deus, é contigo por onde quer  
que andares”.

JS 1:9





## RESUMO

As crescentes inovações tecnológicas buscam materiais com dimensões cada vez menores, mas com melhor desempenho. Desta forma, faz-se necessário otimizar o uso dos materiais existentes, bem como diminuir os custos e melhorar as rotas de processamento para a obtenção dos mesmos. Neste contexto, a alumina é um dos materiais cerâmicos de uso mais amplo e com propriedades moduláveis. Neste trabalho foi utilizado o método sol-gel inorgânico para a síntese de nano alumina visando a otimização de uma rota com grande rendimento e facilidade de operação. As variáveis analisadas foram a concentração do agente precipitante e a ordem de adição dos reagentes, resultando em vinte reações para a obtenção de pós de hidróxido de alumínio. A síntese foi realizada em um reator de três entradas, com controle de aquecimento e medição do pH da reação. Os reagentes utilizados foram cloreto de alumínio, nitrato de alumínio e hidróxido de sódio. Após a síntese, foi realizada centrifugação e lavagem das soluções, para evitar a formação de compostos indesejados e contaminação das amostras. Em seguida, as amostras foram calcinadas a 1.200 °C por 1 h para a formação da fase de alumina desejada com tamanho nanométrico, sendo esta temperatura determinada por análise de DSC/TG. Os pós obtidos foram analisados pelas técnicas de DRX, DLS, potencial zeta, FTIR, FESEM e BET, que comprovaram a formação de nano alumina na fase desejada, alumina  $\alpha$ . Foi observada contaminação por sais como cloreto de sódio e nitrato de alumínio, o que indica a necessidade de melhorar o processo de lavagem. Para identificação dos percentuais de contaminação, análise de absorção atômica foi realizada, demonstrando que os valores médios de contaminação estão abaixo de 8% do total da amostra. O uso de precursores inorgânicos como agentes precipitantes não é comum para obtenção de nano alumina. Porém, este estudo mostra que precursores inorgânicos podem ser utilizados para síntese de nano óxidos em rota sol-gel. Como resultado, a síntese nº 7, ou seja, uso de NaOH 12 M e gotejamento de cloreto e nitrato de alumínio simultaneamente teve um rendimento de 89 % na obtenção de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e 58 % na obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A análise térmica para esta síntese mostrou a formação de sais intermediários e decomposição dos mesmos, resultando em alumina  $\alpha$ , fase identificada por DRX e FTIR com grau de cristalinidade de 88 %. A análise por DLS para a síntese nº 7 mostrou um diâmetro hidrodinâmico de 33 nm antes da calcinação, em uma solução muito estável, com potencial zeta de 43 mV, o que facilitaria sua obtenção em escala industrial. Após a calcinação, as imagens de

FESEM mostram partículas nanométricas aglomeradas, resultando em um pó com área superficial de 5,4 m<sup>2</sup>/g (BET), o que mostra a possibilidade de reduzir a temperatura ou tempo de calcinação.

Palavras-chave: nano materiais, síntese inorgânica, sol-gel, alumina alfa.

## ABSTRACT

The current technological innovations converge to materials with smaller dimensions but with better performance. In this way, it is necessary to optimize the use of existing materials, as well as reduce costs and improve the processing routes to obtain them. In this context, alumina is one of the most widely used ceramic materials with modulable properties. In this work the inorganic sol-gel method was used for the synthesis of nano alumina aiming at the optimization of a route with great efficiency and ease of operation. The variables analyzed were the concentration of the precipitating agent and the order of addition of the reactants, resulting in twenty reactions to obtain powders of aluminum hydroxide. The synthesis was performed in a three-input reactor, with heating control and pH measurement of the reaction. The reagents used were aluminum chloride, aluminum nitrate and sodium hydroxide. After the synthesis, centrifugation and washing of the solutions were performed, to avoid the formation of unwanted compounds and contamination of the samples. The samples were then calcined at 1200 °C for 1 h for the formation of the desired alumina phase with nanometer size, and this temperature was determined by DSC / TG analysis. The obtained powders were analyzed by XRD, DLS, zeta potential, FTIR, FESEM and BET techniques, which proved the formation of nano alumina in the desired phase,  $\alpha$  alumina. Contamination of salts such as sodium chloride and sodium nitrate was observed, indicating the need to improve the washing process. In order to identify the percentages of contamination, atomic absorption analysis was performed, demonstrating that the mean contamination values are below 8% of the total sample. The use of inorganic precursors as precipitating agents is not common to obtain nano alumina. However, this study shows that inorganic precursors can be used for the synthesis of nano-oxides in the sol-gel route. As a result, the synthesis No. 7, i.e., use of 12 M NaOH and aluminum chloride and aluminum nitrate drip simultaneously yielded 89%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and 58%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The thermal analysis for this synthesis showed the formation of intermediate salts and their decomposition, resulting in  $\alpha$  alumina, phase identified by XRD and FTIR with degree of crystallinity of 88%. The DLS analysis for synthesis No. 7 showed a hydrodynamic diameter of 33 nm, before calcination, in a very stable solution with a zeta potential of 43 mV, which would facilitate its synthesis on an industrial scale. After calcination, the FESEM images show agglomerated nanometric particles, resulting in a powder with a surface area of 5.4 m<sup>2</sup>/g (BET),

which shows the possibility of reducing the calcination temperature or time.

Key words: nano materials, inorganic synthesis, sol-gel, alpha alumina.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Estrutura hexagonal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (b) dois sistemas de escorregamento na estrutura hexagonal. ....	29
Figura 2 - Fluxograma e esquema do processo Bayer .....	30
Figura 3 - Desenho esquemático de uma cuba eletrolítica de anodo pré-cozido. ....	32
Figura 4 - Comparativo entre material particulado aglomerado e agregado.....	34
Figura 5 - Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação.....	35
Figura 6 - Exemplos de produtos obtidos com a tecnologia sol-gel .....	37
Figura 7 - Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 5 .....	104
Figura 8 – Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 11 .....	104
Figura 9 - Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 14 .....	105
Figura 10 - Microscopia eletrônica e EDS para o Experimento 15.....	106
Figura 11 - Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 18 .....	106
Figura 12 - Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 19 .....	107



## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Análise Térmica Diferencial para Experimento 6.....	50
Gráfico 2 - Análise Térmica Diferencial para Experimento 13 .....	51
Gráfico 3 - Análise Térmica Diferencial para Experimento 17 .....	52
Gráfico 4 - Experimentos 6, 13 e 17 Antes da Calcinação.....	53
Gráfico 5 - Experimentos 6, 13 e 17 após a Calcinação.....	54
Gráfico 6 - Espectro de FTIR para os Experimentos 6, 13 e 17 .....	55
Gráfico 7 - Distribuição de Tamanho de Partícula para o Experimento 6 não Calcinado .....	57
Gráfico 8 - Distribuição de Tamanho de Partícula para o Experimento 13 não Calcinado. ....	58
Gráfico 9 - Distribuição de Tamanho de Partícula para o Experimento 17 não Calcinado .....	58
Gráfico 10 - Isoterma para o Experimento 6 Calcinado.....	62
Gráfico 11 - Isoterma Para o Experimento 13 Calcinado.....	63
Gráfico 12 - Isoterma Para o Experimento 17 Calcinado .....	63
Gráfico 13 - Seis Tipos de Isotermas Segundo a Classificação da IUPAC .....	64
Gráfico 14 - Difração de raios-x das amostras não calcinadas, utilizando hidróxido de sódio 12 M. ....	82
Gráfico 15 - Difração de raios-x das amostras não calcinadas, utilizando hidróxido de sódio 6 M. ....	83
Gráfico 16 - Difração de raios-x das amostras não calcinadas, utilizando somente cloreto de alumínio como precursor.....	84
Gráfico 17 - Difração de raios-x das amostras não calcinadas, utilizando somente nitrato de alumínio como precursor .....	85
Gráfico 18 - Difração de raios-x das amostras calcinadas, utilizando somente cloreto de alumínio como precursor.....	86
Gráfico 19 - Difração de raios-x das amostras calcinadas, utilizando cloreto e nitrato de alumínio como precursor.....	87
Gráfico 20 - Difração de raios-x das amostras calcinadas, utilizando cloreto de alumínio como precursor.....	88
Gráfico 21 - Difração de raios-x das amostras calcinadas, utilizando nitrato de alumínio como precursor.....	89
Gráfico 22 - FTIR das amostras não calcinadas, utilizando somente cloreto de alumínio como precursor.....	90
Gráfico 23 - FTIR das amostras não calcinadas, utilizando somente nitrato de alumínio como precursor.....	90
Gráfico 24 - FTIR das amostras não calcinadas, utilizando cloreto e nitrato de alumínio como precursores. ....	91



Gráfico 25 - FTIR das amostras calcinadas, utilizando cloreto de alumínio como precursor.....	91
Gráfico 26 - FTIR das amostras calcinadas, utilizando nitrato de alumínio como precursor.....	92
Gráfico 27 - FTIR das amostras calcinadas, utilizando nitrato e cloreto de alumínio como precursores.....	92
Gráfico 28 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 4 não calcinado.....	94
Gráfico 29 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 5 não calcinado.....	94
Gráfico 30 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 10 não calcinado.....	95
Gráfico 31 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 11 não calcinado.....	95
Gráfico 32 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 12 não calcinado.....	96
Gráfico 33 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 13 não calcinado.....	96
Gráfico 34 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 14 não calcinado.....	97
Gráfico 35 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 15 não calcinado.....	97
Gráfico 36 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 17 não calcinado.....	98
Gráfico 37 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 18 não calcinado.....	98
Gráfico 38 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 19 não calcinado.....	99
Gráfico 39 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 20 não calcinado.....	99
Gráfico 40 - Isoterma para o experimento 5 calcinado. ....	100
Gráfico 41 - Isoterma para o experimento 11 calcinado. ....	100
Gráfico 42 - Isoterma para o experimento 13 calcinado. ....	101
Gráfico 43 - Isoterma para o experimento 14 calcinado. ....	101
Gráfico 44 - Isoterma para o experimento 15 calcinado. ....	102
Gráfico 45 - Isoterma para o experimento 17 calcinado. ....	102
Gráfico 46 - Isoterma para o experimento 18 calcinado. ....	103
Gráfico 47 - Isoterma para o experimento 19 calcinado. ....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mapeamento dos Experimentos. ....	42
Tabela 2 - Experimentos e Rendimentos .....	49
Tabela 3 - Frequências e Modos de Vibração para o $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ....	56
Tabela 4 - Diâmetro hidrodinâmico Aparente ( $D_h$ ) para os Experimentos 6, 13 e 17 não Calcinados. ....	57
Tabela 5 - Diâmetro Hidrodinâmico Aparente ( $D_h$ ) para os Experimentos não Calcinados. ....	58
Tabela 6 - Valores de Potencial Zeta, Ponto Isoelétrico e Condutividade para os Experimentos de Maior Rendimento não Calcinados. ....	60
Tabela 7 - Área Superficial dos Experimentos 6, 13 e 17, de maior Rendimento, após Calцинаção. ....	61
Tabela 8 - Área Superficial dos Experimentos Calcinados .....	65
Tabela 9 - Composição Comparativa do Experimento 6 sem Calcinar e após a Calцинаção. ....	68
Tabela 10 - Composição Comparativa do Experimento 13 sem Calcinar e após a Calцинаção. ....	69
Tabela 11 - Composição Comparativa do Experimento 17 sem Calcinar e após a Calцинаção. ....	69



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de alumínio na estrutura cristalina alfa  
NaNO<sub>3</sub> – Nitrato de Sódio (Nitrato de sódio (nitratina))  
NaCl – Cloreto de Sódio (Halita)  
Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> – Íon Tetrahidroxialuminato (Íon Tetrahidróxido de Alumínio)  
Al(OH)<sub>3</sub> – Hidróxido de Alumínio  
Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O – Nitrato de Alumínio Nona Hidratado  
AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O – Cloreto de Alumínio Hexa Hidratado  
NaOH – Hidróxido de Sódio  
GMC – Grupo de Materiais Cerâmicos  
iParque – Parque Científico e Tecnológico  
IPAT – Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas  
IALI – Instituto de Alimentos  
DRX – Difração de Raios X  
FESEM – Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo  
SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura  
EDS – Espectroscopia de Dispersão de Energia  
IDT – Instituto de Engenharia  
 $\zeta$  – Potencial Zeta  
DLS – Espalhamento de Luz Dinâmico  
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier  
KBr – Brometo de Potássio



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE GRÁFICOS .....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>18</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>19</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>21</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>24</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>26</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	26
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	26
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>28</b>
3.1 ALUMINA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	28
3.2 OBTENÇÃO DA ALUMINA – MATÉRIA-PRIMA: BAUXITA.....	29
3.3 OBTENÇÃO DA ALUMINA – PROCESSOS.....	29
<b>3.3.1 Processo Bayer.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.2 Processo Hall - Héroult.....</b>	<b>32</b>
3.4 NANO MATERIAIS.....	32
3.5 NANO ALUMINA .....	34
3.6 OBTENÇÃO NANO ALUMINA – MÉTODOS .....	36
3.7 PROCESSO SOL-GEL .....	36
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	43
<b>4.3.1 Difração de raios X (DRX) .....</b>	<b>43</b>
<b>4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Emissão de     Campo (FESEM).....</b>	<b>43</b>
<b>4.3.3 Potencial Zeta (<math>\zeta</math>), Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)     e Condutividade. ....</b>	<b>44</b>
<b>4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....</b>	<b>44</b>
<b>4.3.5 Determinação da Área Superficial pelo Método     Brunauer-Emmett-Teller – (BET) .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial – (DSC) .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3.7 Absorção Atômica (A.A).....</b>	<b>45</b>
5.1 RENDIMENTO .....	48
5.2 ANÁLISE TÉRMICA – DSC/TG.....	50
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX .....	52
5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR .....	55
5.5 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO, TAMANHO DE PARTÍCULA – DLS.....	56
5.6 POTENCIAL ZETA E CONDUTIVIDADE .....	60

5.7 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL POR BRUNAUER-EMMETT-TELLER – BET .....	61
5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E EMISSÃO DE CAMPO (FESEM) .....	65
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>70</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>72</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>
<b>ANEXO I .....</b>	<b>82</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>90</b>
<b>ANEXO III .....</b>	<b>94</b>
<b>ANEXO IV.....</b>	<b>100</b>
<b>ANEXO V .....</b>	<b>104</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos direcionados para a escala nano, tem aumentado de forma exponencial nos últimos anos. Isto se dá pelas características que estes materiais, quando em tamanho nanométrico, podem obter devido ao movimento dos elétrons (confinamento quântico) e aos efeitos de superfície que se caracterizam pela diminuição do tamanho da amostra, aumento da razão entre o volume e a área da partícula. Os átomos presentes na parte externa da superfície da molécula, fazem interações físicas e químicas do material com o meio que ele está inserido. Compreender o fenômeno destas mudanças de propriedades relacionadas à escala nano, é de suma importância para que os usos do material sejam maximizados (MAMANI, 2012).

Uma das características da nano alumina, a área superficial elevada, afeta as propriedades isoladas e como um todo, a sua interação com sistemas. Melhora o desempenho de catalisadores, eletrodos e, segundo Mamani (2012), esta característica também afetará propriedades como o aumento da força, resistências química e térmica.

Um dos aproveitamentos das partículas nanométricas é aplicação catalítica. Para esta função, requisitos como seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica estão diretamente ligadas a sua preparação. Inovações biomédicas também são provenientes de avanços e estudos de materiais, assim como já existe o uso de nano sistemas para tratamento de doenças e na circulação de drogas no organismo (MAMANI, 2012; FARIAS et al., 2015).

Várias técnicas para obtenção de alumina com tamanho nano são estudadas e podem ser reproduzidas em laboratório. Estas técnicas variam com relação à metodologia, precursores, temperatura de trabalho e pressão durante a síntese, fatores críticos (agitação, pH, entre outros), entre outros fatores. Cada metodologia também tem sua diferenciação quanto ao tamanho de grão obtido, área superficial e porosidade. Rajaeiyan & Bagheri-Mohagheghi (2013) compararam a metodologia sol-gel, amplamente usada por sua simplicidade, e o método de co-precipitação. Um exemplo de metodologia com maior homogeneidade de tamanho de grãos é a metodologia de reação de combustão em solução, onde os precursores são nitratos e combustíveis como ureia, sacarose ou outro carboidrato solúvel em água. Esta síntese consiste na mistura dos precursores e aquecimento até a combustão desta solução. Seu resfriamento brusco faz com que as partículas sejam mais homogêneas quando comparada com outras metodologias. Entretanto,



seu uso exige certos cuidados e limitações, como o controle na temperatura da chama. (TONIOLO, 2004).

Outros dois métodos utilizados em escala laboratorial são a metodologia Pechini e Solvotérmica. O método Pechini utiliza-se de precursores poliméricos, produz materiais com alta homogeneidade química e é considerada uma modificação do método sol-gel. Já a síntese solvotérmica, a solução precursora é em solventes e não em meio aquoso. Esta é realizada em pressão elevada e com temperatura maior que a ambiente, e que necessita ser realizada em autoclave e passar por etapa de precipitação antes do início da síntese (SILVA et al., 2014; POLITCHUK et al., 2012).

Desta forma, este estudo teve por objetivo a obtenção de nano partículas de alumina na fase  $\alpha$  utilizando reagentes inorgânicos e com alto rendimento de síntese. Foi utilizada a rota sol-gel inorgânica, onde a fase gel caracteriza-se pela formação de hidratos de sais inorgânicos intermediários, sem necessidade de peptização devido à variação do pH conforme o andamento das reações. Foram utilizados como reagentes cloreto de alumínio, nitrato de alumínio e hidróxido de sódio. A molaridade dos reagentes e a ordem de adição dos mesmos foram variadas, resultando em 20 reações de síntese. Os produtos de reação foram calcinados para obtenção da fase desejada, alumina alfa nano particulada.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter nano alumina na fase  $\alpha$  ( $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a partir de síntese sol-gel inorgânica de alto rendimento.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar se o método sol-gel inorgânico é apropriado para obtenção de nano alumina;
- Determinar o rendimento da reação de síntese sol-gel inorgânica;
- Caracterizar as nanopartículas com técnicas microscópicas, espectrométricas, difratométricas, térmicas e eletroquímicas;



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 ALUMINA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

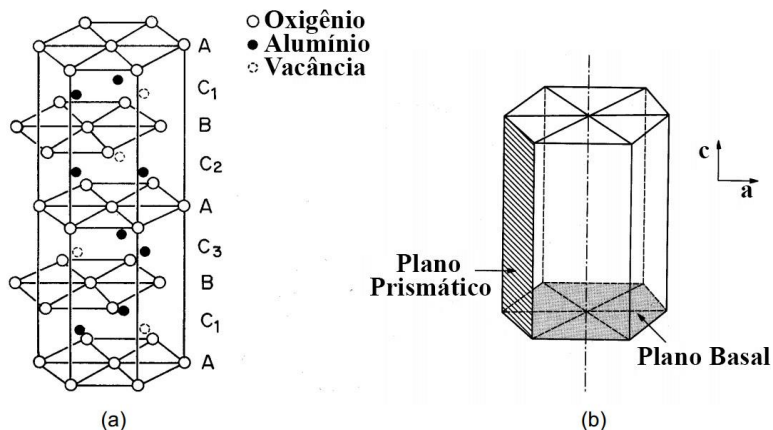
Alta resistividade elétrica, resistência e estabilidade térmicas elevadas, elevada dureza e baixa condutividade térmica, fazem com que o óxido inorgânico alumina seja um dos óxidos mais importantes em vários segmentos industriais. Estas características dependem da distribuição granulométrica, densidade, estrutura do pó, da pureza química e do tamanho e distribuição dos poros do material (ALVES, 2005; CASTRO 2005).

Considerada uma cerâmica avançada, é usada em equipamentos eletroeletrônicos, construção civil, aplicações biomédicas, indústria petroquímica, indústria farmacêutica, embalagens de alimentos, matéria-prima básica do alumínio e uso para blindagem balística (MEDVEDOVSKI, 2010; PASSONI et al., 2010; CHAGAS, 2015; HEIMANN, 2010). Entretanto, baixa resistência à tração e flexão e ao choque térmico, fazem com que alguns usos para este material sejam limitados (HEIMANN, 2010).

Suas características como elevada resistência ao calor, à corrosão, resistência mecânica, estabilidade química, dureza, resistência a abrasão e caráter predominantemente iônico em sua estrutura cristalina, fazem com que esta fase tenha maior uso, quando comparada às outras. Entretanto, segundo Heimann, 2010, quando comparado com outras cerâmicas avançadas, a alumina apresenta uma menor resistência a tração, flexão, choque térmico e impacto.

A estrutura hexagonal com poucos sistemas de escorregamento fazem com que a dureza e o módulo de elasticidade sejam elevados (FERREIRA, 2001). A estrutura hexagonal da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e os dois sistemas de escorregamento são apresentados na Figura 1.

Figura 1 - (a) Estrutura hexagonal de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) dois sistemas de escorregamento na estrutura hexagonal.



Fonte: Ferreira (2001).

### 3.2 OBTENÇÃO DA ALUMINA – MATÉRIA-PRIMA: BAUXITA

Formada com a ação do tempo por meio de várias rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, a bauxita é o principal minério utilizado para a obtenção de alumina, empregado para produção de alumínio. Suas reservas naturais são encontradas em condições de áreas temperadas tropicais, subtropicais, ou muito úmidas. (DONOGHUE et al., 2014). Dentre as grades reservas mundiais, podemos citar Guiné, com 27,3% do total mundial; Austrália com 22,9%; Vietnã com 7,7%; Jamaica 7,4%; Brasil com 7,0%, Índia com 2,8%, China com 2,8%, Guiana com 2,6% e Grécia com 2,2%. As maiores reservas brasileiras de bauxita encontra-se nos estados do Pará, Minas Gerais e Maranhão, os quais representam 99,8% das reservas lavráveis (CARDOSO et al., 2011).

### 3.3 OBTENÇÃO DA ALUMINA – PROCESSOS.

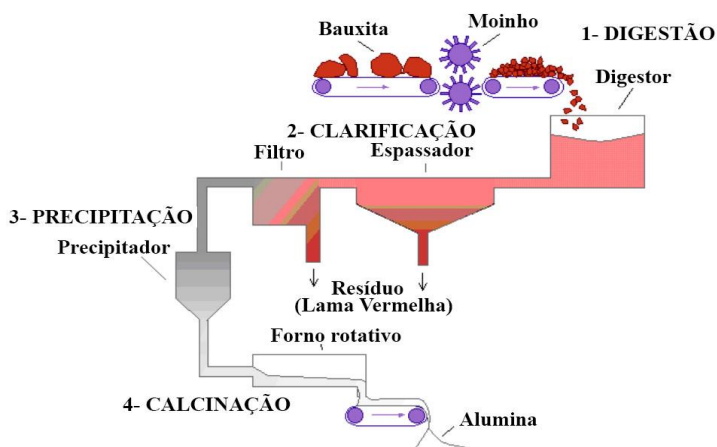
#### 3.3.1 Processo Bayer

Na atualidade, dois processos são mais utilizados para obtenção de alumina: Bayer, que utiliza digestão termoquímica para obtenção da

alumina, e Hall-Héroult, obtenção da alumina por meio de redução eletrolítica (KVANDE, 2014).

No processo Bayer, o refino da bauxita se dá por um processo químico que ocorre em duas etapas. A primeira consiste na solubilização do minério, onde as partes que contém alumina são solúveis e as outras não, e separação dos sólidos que são insolúveis; na segunda etapa, o restante da solução é precipitado para a concentração da alumina contida na solução. Um dos resíduos deste processo, conhecido como lama vermelha, tem sido alvo de estudos tanto pela grande quantidade gerada no processo produtivo, quanto por seu alto poder contaminante e reativo (SILVA FILHO et al., 2007; KURTOGLU E UZUN, 2016; DONOGHUE et al., 2014; MAYES et al., 2016). Na Figura 2, o processo Bayer é demonstrado conforme os estágios:

Figura 2 - Fluxograma e esquema do processo Bayer



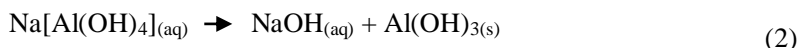
Fonte: Silva Filho et al. (2007).

Após a moagem por via úmida da bauxita, o minério é digerido com solução de soda cáustica, sob pressão e temperatura. Durante este processo, ocorre a reação do NaOH com as espécies que contém alumínio, formando uma solução com aluminato de sódio, conforme as Reações (1a) e (1b) (ALCOA, 2013 apud SPRICIGO, 2017). A

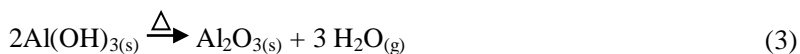
temperatura, pressão e concentração de hidróxido de sódio deste processo depende das propriedades da bauxita utilizada (SILVA FILHO et al., 2009).



Estando completa a moagem, o produto na forma de uma barbotina vai para a etapa de clarificação, sendo esta a separação do sólido (resíduo insolúvel) e do líquido (licor). Separado e lavado, o material segue para a extração de hidróxido de sódio, formando o resíduo conhecido como lama vermelha. Este rejeito é depositado em lagoas, sendo considerado um dos pontos mais críticos na produção do alumínio. A etapa de precipitação, também consiste na etapa de resfriamento do líquido rico em aluminato de sódio. Seguido do resfriamento, uma pequena quantidade de cristais de hidróxido de alumínio são adicionados para atuar como agentes nucleantes, estimulando a precipitação e formação de hidróxido de alumínio e liberação de hidróxido de sódio novamente para o processo produtivo, conforme a Reação (2) (SNARKS e GILKES, 2009 apud SPRICIGO, 2017; SILVA FILHO et al., 2009).



O processo de desidratação, também nomeada como calcinação, para a obtenção da alumina, é realizada em um forno rotativo em temperatura de  $\sim 1000^\circ\text{C}$ , obtendo como produto um material branco e arenoso que são cristais de alumina puros. Este processo pode ser observado na Reação (3).



### 3.3.2 Processo Hall - Héroult

O processo Hall-Héroult foi desenvolvido por dois cientistas em 1886, para a obtenção de alumínio partindo do seu óxido, alumina. A produção do alumínio neste processo se dá por redução eletrolítica da alumina quando esta está dissolvida em banho de fluoretos fundidos. Para que a reação ocorra, é necessário ter uma temperatura de operação de 960°C e utilizar fornos especiais revestidos de carbono, também denominados cubas eletrolíticas (PRASAD, 2000; KVANDE, 2014). A Figura 3 demonstra um esquema de uma cuba eletrolítica.

Figura 3 - Desenho esquemático de uma cuba eletrolítica de anodo pré-cozido.



Fonte: Cunha e Silva (2010).

### 3.4 NANO MATERIAIS

O prefixo nano refere-se a um tamanho que varia de 1 à 100 nm em pelo menos uma das três dimensões, segundo a Organização Mundial de Normalização (ISO). Exemplos de moléculas de tamanho nano, pode ser citada o DNA, com diâmetro de 25 nm, vírus com 25 nm de tamanho e moléculas de proteína, com 10 nm de comprimento. Partículas com tamanho nano podem ser feitos com materiais diversos como cerâmicos, polímeros, metais, óxidos metálicos, carbono, entre

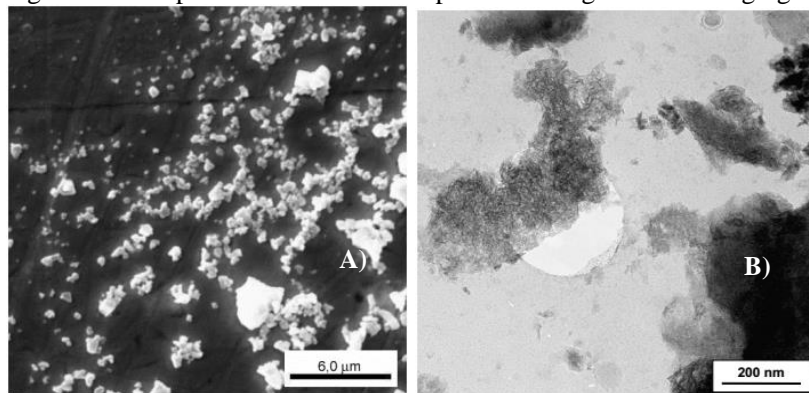


outros. Esta tecnologia não é nova: sugere-se que os corantes utilizados em fibras e tecidos em 2600 a.C. tenham escala nano, assim como os corantes utilizados para colorir os vitrais pelos artesões da época eram nanopartículas de ouro e nanopartículas de prata, para obterem as cores vivas como amarelo e vermelho (DOLEZ, 2015; MAMANI, 2012; PARIDA et al., 2009).

Genericamente, os materiais com granulometria nano são classificadas de acordo com a sua origem, dimensionalidade, de acordo com a composição química e com seu potencial toxicológico (DOLEZ, 2015). Sendo sua primeira aplicação conhecida como pigmento, os materiais nano hoje, devido à sua grande área superficial e tamanho reduzido, efeitos positivos para características ópticas, elétricas, mecânicas, térmicas, físico-químicas e magnéticas podem ser observados dependendo do material de trabalho e a que uso será submetido. (DOLEZ, 2015).

Todas as partículas de tamanho nanométrico apresentam maior facilidade em agregar ou aglomerar. Esta característica ocorre a fim de ocorrer uma diminuição da energia interfacial do sistema, ou diminuir a superfície total do sistema (NALWA, 2002). Para aglomeração, têm-se partículas que são aproximadas por forças de ligação química secundárias, tipo van der Waals, forças fracas. Já para agregação das partículas, a ligação é forte, formando ligações primárias. Para promover uma redução tamanha dos agregados, seria necessário um processo de moagem para a obtenção na granulometria nano. Entretanto, processos de moagem são caros e pouco eficientes (NALWA, 2002; FONSECA, 2008 e ALVES, 2017). A Figura 4 mostra a diferença entre partículas aglomeradas e agregadas.

Figura 4 - Comparativo entre material particulado aglomerado e agregado



A) Imagem do pó microparticulado agregado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtida por MEV e B) imagem do pó aglomerado nanométrico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtida por MET. Fonte: Fonseca (2008).

Uma forma de evitar a formação de materiais agregados é o controle da agitação e temperatura durante a reação de síntese. Estes fatores auxiliam na obtenção de materiais com alto grau de homogeneidade (ALVES, 2017; FONSECA, 2008). Após a síntese, uma opção simples e barata, é a realização da lavagem do material obtido em meio alcoólico. Apesar de não retirar totalmente a água residual do precipitado, esta água pode ser extraída na secagem do pó (BIRINGER, 1989).

### 3.5 NANO ALUMINA

Os pós de nanopartículas de alumina encontradas comercialmente são, em sua maioria, obtidas por meio de processos complexos, com controles de parâmetros que acabam por encarecer o processo e uso de precursores organometálicos. Para alumina na fase  $\alpha$ , em sua maioria, o produto é obtido por meio do processo Bayer e ocorre uma posterior moagem para a obtenção do tamanho de partícula desejado, sendo por vezes, o tamanho máximo obtido submicrométrico (DENG et al., 2001 apud ALVES, 2017).

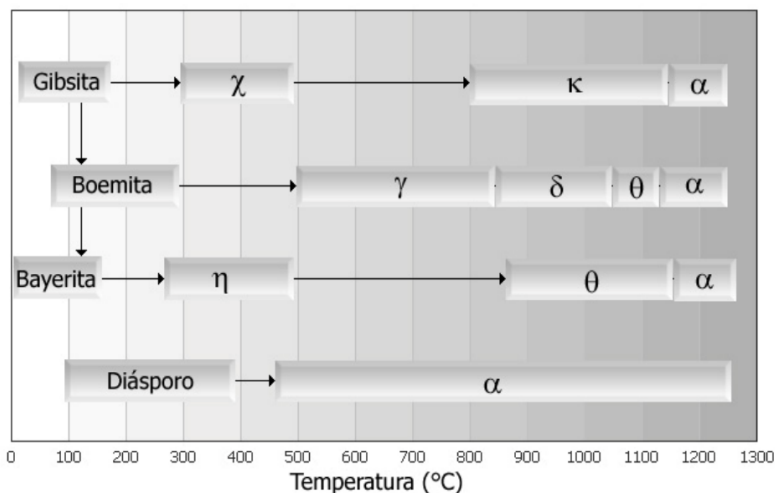
Além de todas as características vantajosas da alumina de tamanho micro/macro, as nanopartículas de alumina possuem baixa temperatura de sinterização, área superficial elevada e alta tenacidade. É um material mais leve, resistente, programável e possui menor custo

com relação a ciclo de vida, uma vez que, por ser programável, o risco de falha é menor. Seus usos mais comuns são para abrasivos, suporte de catalisadores, isolantes térmicos e elétricos, agentes de sinterização de cerâmicos, materiais biocompatíveis para usos biomédicos, nano compósitos para aplicações estruturais e elétrica avançada. (MIRJALILI et al., 2011; GAN et al., 2007; EL-NADJAR et al., 2012; SADIQ et al., 2009; FARAHMANDJOU & GOLABIYAN, 2015; BAHABAD & NASSAJ, 2008).

Segundo CASTRO (2005), existem ao menos sete fases cristalográficas para a alumina, derivadas das aluminas hidratadas (também conhecido como hidróxido de alumínio) gibbsita, bayerita, diásporo ou bohemita. Estas fases alfa, beta, gama, delta, eta, teta, kappa e chi, quando submetidas a um tratamento térmico, transformam-se em aluminas de transição, aos quais dependem da sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura. Dentre estas fases, a que apresenta maior estabilidade termodinâmica é a alfa alumina,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , também usualmente chamada de coríndon (ALVES, 2017; ALVES, 2005).

A Figura 5 demonstra as fases e as temperaturas para a formação da alumina de tamanho nano.

Figura 5 - Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação



Fonte: Alves, 2005.

### 3.6 OBTENÇÃO NANO ALUMINA – MÉTODOS

Na atualidade, várias formas de obtenção de partículas de tamanho nano são conhecidas: co-precipitação, micro emulsões, decomposição em altas temperaturas de processos orgânicos, métodos eletroquímicos, sonoquímica assistida, método sol-gel, Pechini, entre outros (ZHURAVLEV et al., 2013; SALEM et al., 2012; ELIASSI & RANJBAR, 2014; FARAHMANDJOU & GOLABIYAN, 2015; ALEXANDER et al., 2016; SILVA, 2013; GHOSHAND & NASKAR, 2013; CUI et al., 2015). Dentre estes, o método utilizado no presente estudo será o método de síntese sol-gel (MEDEIROS, 2007; EL-NADJAR et al., 2012; SOARES et al., 2013; KAJIHARA, 2013; ALVES, 2005; ALVES, 2017).

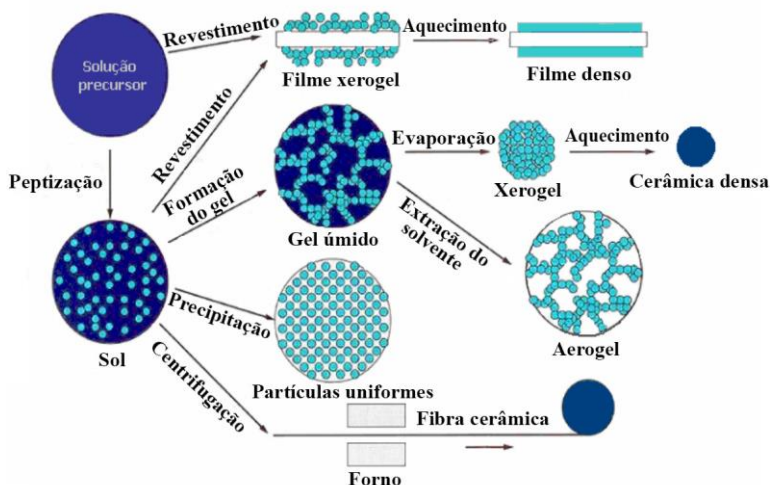
### 3.7 PROCESSO SOL-GEL

Considerado um processamento barato e simples, esta metodologia é baseada na transição de uma solução (sol) em forma coloidal, para um estado gel, rico em líquidos, considerada como uma polimerização inorgânica ou híbrida orgânica-inorgânica (KAJIHARA, 2013). Além do custo, a síntese de partículas preferencialmente esféricas, pós nanométricos homogêneos, com tendência à forma esférica e com valores de área de superfície específica elevados, temperatura de processamento menor que outras rotas sintéticas, são outras vantagens apresentadas pela metodologia utilizada no presente trabalho. Esta rota já é utilizada para fabricação de diversos materiais (COMIN, 2014; MEDEIROS, 2007).

Esta rota sintética a partir de reagentes inorgânicos gera óxidos que tem seu tamanho de partícula preferencial de acordo com a concentração dos sais utilizados como precursores. Quanto maior a concentração da solução precursora, maior a probabilidade da formação de núcleos e menores chances de partículas aglomeradas, ou seja, a saturação da solução precursora tende a aumentar a taxa de nucleação e, consequentemente, maior possibilidade de partículas menores (FONSECA, 2008 e ALVES, 2010).

A Figura 6 mostra os processos possíveis e produtos obtidos usando a metodologia sol-gel.

Figura 6 - Exemplos de produtos obtidos com a tecnologia sol-gel



Fonte: Mauritz (2004) apud Alves (2005).

A metodologia sol-gel tem início na formação da solução dos precursores em meio aquoso ou alcoólico, formando a fase sol do procedimento, sendo que as reações químicas do processo podem ocorrer ou na superfície do coloide ou entre moléculas muito reativas. Estas soluções podem passar a fase gel quando submetidas à uma reação química que altere a temperatura, pH, concentração da solução ou adição de outros reagentes. Para diferenciar as soluções coloidal gel e sol, descreve-se o gel como um líquido disperso em sólido, ao qual o sistema adquire a forma predominante, neste caso sólido, e o sol como um disperso sólido em líquido, predominantemente líquida, adquirindo uma forma indefinida (RAJAEIYAN & BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2013).

A formação do precipitado ocorre devido à junção de partícula com diâmetros muito diferentes entre si, desestabilizando a dispersão coloidal e ocasionando a formação do gel (BARRY, 2007 apud ALVES, 2017).

O material formado e precipitado necessita passar por um processo de lavagem para extração de contaminantes ou produtos de reação indesejáveis, excesso de reagentes presentes, sendo estes solúveis ou miscíveis em um líquido. Dentre os métodos existentes, um dos mais utilizados é a extração líquido-líquido, ao qual, por meio da solvatação,

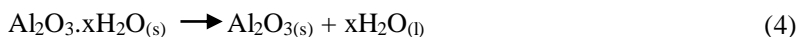
promove a desaglomeração e solubilidade dos contaminantes da amostra. Este processo pode ser maximizado com o uso de ponteiros de ultrassom (RING, 1995 apud ALVES, 2017).

Em líquidos, o uso de ultrassom promove a criação de bolhas ou vazios dentro do líquido. Ao chegar ao volume ao qual as bolhas não conseguem mais absorver energia, elas desmoronam em um ciclo com alta pressão, fenômeno denominado cavitação, promovendo a extração do material intraparticular por meio da força da implosão das bolhas, que resultam em jatos de líquido em alta velocidade (WANG et al., 2004 apud ALVES, 2017).

A etapa de envelhecimento do gel se refere ao repouso em que o material formado é submetido antes da secagem. A umidade do ar pode influenciar na hidrólise do gel, processo em que ocorre a quebra e diminuição das cadeias. Se expostas à baixa umidade do ar, as cadeias maiores possuem tendência de ter maior estabilidade e transformam-se em sólidos frágeis (ALVES, 2005).

A secagem, após a etapa de lavagem, é uma das etapas mais importantes e críticas. A retirada de líquido adsorvido fisicamente e absorvido da amostra, é realizada nesta etapa, que pode interferir diretamente na agregação e crescimento das partículas, gerando micropartículas (TEMUJIN et al., 2000 apud ALVES, 2017).

A etapa final para obtenção de pós de nano alumina, é a calcinação. Em  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ , a água de hidratação evapora e, conseqüentemente, ocorre a formação de aluminas de transição, conforme a Reação (4).



As fases cristalinas da alumina que são formadas podem variar conforme o método de preparação, podendo os hidróxidos e óxidos de alumínio formar desde redes poliméricas tridimensionais à partículas (DENG et al., 2001 apud ALVES, 2017).

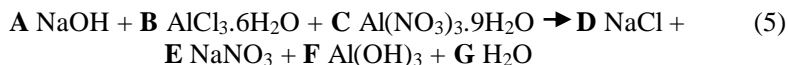


## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

No Parque Científico e Tecnológico da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, i.Parque, está localizado o GMC, Grupo de Materiais Cerâmicos, onde este trabalho foi desenvolvido.

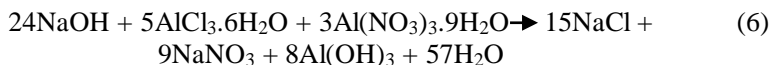
Os reagentes utilizados foram nitrato de alumínio nona hidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de alumínio hexa hidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de sódio, todos da marca Synth. Os reagentes foram utilizados como adquiridos, sem nenhuma purificação adicional.

A equação genérica para a formação dos produtos pode ser vista na Reação (5), onde A, B, C, D, E, F e G são coeficientes estequiométricos:



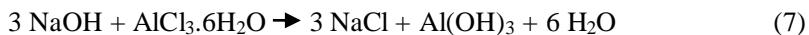
Para realizar o balanceamento da reação, testes foram realizados para verificar a solubilidade à temperatura ambiente para melhor uso dos sais precursores, onde as concentrações estipuladas para os reagentes foram de 24 mol/L para NaOH (solubilidade máxima em água à 20°C, 111 g/mL em água), 5 mol/L para o  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (solubilidade máxima em água à 20°C, 111 g/mL de água) e 3 mol/L para o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (solubilidade máxima em água à 20°C, 4,19 g/mL de água), sendo que todos os sais foram agitados em agitador magnético por 5 minutos para total dissolução dos cristais presentes. Segundo Alves (2017), um dos fatores que podem influenciar no tamanho da partícula e diâmetro de poros quando o material se encontra aglomerado, é a concentração dos sais envolvidos no meio reacional. Birringer (1989) afirma que para uma maior probabilidade de obtenção de partículas menores e maior quantidade de núcleos formados, os sais utilizados no meio reacional devem ter uma concentração maior, além de agitação constante.

Considerando a quantidade de mols para a reação com as concentrações encontradas, a Reação (6) foi balanceada:





Visando uma diminuição de formação de sais no produto da reação, os equacionamentos foram realizados também para o cloreto de alumínio, (Reação (7)) e nitrato de alumínio (Reação (8)):



Nalwa, 2002, aponta que dentre os fatores que podem interferir na distribuição, tamanho da partícula, cristalinidade e estrutura cristalina, a ordem de adição dos reagentes tem grande influência, dificultando a precipitação dos íons desejados, onde a mudança de pH em algumas reações possibilita maior formação de produtos indesejados. Para este planejamento, os reagentes foram adicionados à solução de NaOH de cinco formas:

- X1 – Cloreto de alumínio e em seguida nitrato de alumínio;
- X2 – Nitrato de alumínio e em seguida cloreto de alumínio;
- X3 – Os dois gotejados ao mesmo tempo;
- X4 – Gotejado somente cloreto de alumínio;
- X5 – Gotejado somente nitrato de alumínio.

Além da ordem de adição, a alta concentração de NaOH foi um fator estudado. Por ser uma base forte e o pH interferir na formação de partículas, cortes na molaridade inicial do hidróxido de sódio foram realizados, onde 1/4, 1/3, 1/2 e 1/1 foram realizados. Vale ressaltar que as concentrações do cloreto e do nitrato de alumínio foram mantidas constantes, alterando somente o hidróxido de sódio. Visando a obtenção de nanopartículas por meio de reagentes de baixo custo, maior rendimento e simplicidade de desenvolvimento, os experimentos foram realizados conforme o mapeamento das reações apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Mapeamento dos Experimentos.

<b>Molaridade de NaOH</b>	<b>Número do Experimento</b>	<b>Ordem de Adição</b>
<b>24 molar</b>	1	X1
	2	X2
	3	X3
<b>12 molar</b>	4	X1
	5	X2
	6	X3
<b>18 molar</b>	7	X1
	8	X2
	9	X3
<b>6 molar</b>	10	X1
	11	X2
	12	X3
<b>15 molar</b>	13	X4
<b>7,5 molar</b>	14	X4
<b>11,25 molar</b>	15	X4
<b>3,75 molar</b>	16	X4
<b>9 molar</b>	17	X5
<b>4,5 molar</b>	18	X5
<b>6,75 molar</b>	19	X5
<b>2,25 molar</b>	20	X5

Fonte: Autor (2017).

#### 4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Em um balão de três bocas, a solução de hidróxido de sódio foi aquecida até 60 °C. Ao atingir a temperatura, os reagentes foram gotejados utilizando uma bomba peristáltica, sob agitação magnética constante. Dados de pH e diferencial de potencial foram coletados a cada 5 minutos, utilizando um pHmetro de bancada modelo pH 21 Hanna. Posterior ao término do gotejamento, a reação foi mantida sob aquecimento de 60 °C e agitação por 30 minutos. As reações foram deixadas resfriar à temperatura ambiente e mantidas em descanso por aproximadamente 24 horas. Dado o período, o precipitado foi centrifugado a 4000 rpm por 10 minutos em centrífuga da marca 80-2B Centrifuge por 6 vezes e lavado com água ultrapura por 5 vezes. Após a

centrifugação, o material foi seco em estufa a 100 °C até total remoção da água e posteriormente calcinado a 1200 °C por uma hora.

#### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O material resultante do processo da síntese, foi caracterizado pelos métodos de difração de raios x (DRX), calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectrometria de infravermelho (FTIR), determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), espalhamento de luz dinâmico (DLS), potencial zeta ( $\zeta$ ) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, com sonda EDS (FESEM).

##### 4.3.1 Difração de raios X (DRX)

Segundo Callister (2002) e Shackelford (2008), uma das formas de determinar a estrutura cristalina de um material monocristalino ou policristalino para determinação de suas propriedades, como orientação preferencial e defeitos de estrutura, é a difração de raios-x, DRX.

A realização desta técnica não é destrutiva, o que permite a reutilização do material para outro fim, e não ocorre contato com o operador. Estas características são fundamentais, para melhor aproveitamento e prevenção de contaminação na amostra (BRUNDLE et al., 1992).

No presente estudo, o equipamento de DRX utilizado foi um utilizado um difratômetro Bruker modelo D2 Phaser, com radiação incidente  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), potência de 2,2 kW e aceleração de 60 kV, varredura  $2\theta$  de (3,5 a 80°), velocidade 1°/min e realizados à temperatura ambiente. O equipamento possui uma base de dados próprios, onde os valores são catalogados e está localizado no Laboratório de Pesquisa e Inovação da empresa Colorminas S/A.

##### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Emissão de Campo (FESEM)

Com resolução até seis vezes melhor que a microscopia eletrônica e varredura de convenção (SEM), o FESEM possui informações com profundidade quase ilimitada, imagens menos distorcidas com menor eletrostática, tendo imagens de alta qualidade e com baixa voltagem. Em alguns casos, não há necessidade de

revestimento de materiais condutores em materiais isolantes (PHOTOMETRICS, 2017). No caso do presente estudo, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro. É possível também examinar contaminações pontuais utilizando a espectroscopia de dispersão de energia, a sonda EDS. O equipamento utilizado foi JSM-6610 Series Scanning Electron Microscope, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. O equipamento possui filamento de tungstênio, voltagem de aceleração de 0,5 a 30 kV, magnificação de 25 a 300000 vezes, resolução a alta tensão de 3 nm e a baixa tensão de 4 nm, possui modo baixo vácuo incluso, onde se faz possível a observação de amostras com excesso de água, além da sonda EDS.

#### **4.3.3 Potencial Zeta ( $\zeta$ ), Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Condutividade.**

O espalhamento de luz dinâmico, DLS, é utilizado para medição de tamanho de partículas com medidas nano ou micro. Utiliza o conceito de que as partículas em suspensão se movem aleatoriamente, relacionando o tamanho das partículas com a mudança na frequência da luz (ENOKI, 2010).

Com relação ao potencial zeta, esta técnica mede a repulsão entre as partículas dispersas em água, ou seja, se o material ali disperso tem propensão à aglomeração ou junção das partículas. Sendo assim, para a determinação desta característica, a condutividade do meio deve ser determinado (OMORI & SANTOS, 1983).

O equipamento que foi utilizado neste estudo encontra-se no Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos na UFSC, CERMAT, sendo este Zetasizer nano Z, da Malvern.

#### **4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

Método utilizado para investigação da composição química ou identificação de um determinado material. É um tipo de espectroscopia de absorção que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. O método tem como base o fato de que ligações químicas possuem frequências com vibrações específicas, aos quais correspondem a níveis de energia da molécula (níveis vibracionais). Para identificação de uma molécula, ela deve absorver luz em uma determinada vibração, que corresponde somente a ela (LOPES & FACIO, 2004).

As medidas da amostra são realizadas passando um raio monocromático de luz infravermelha pela amostra, ao qual a energia absorvida é registrada. Esta incidência de luz é realizada ao longo de uma faixa de comprimentos de onda, ao qual um gráfico pode ser construído (LOPES & FASCIO, 2004).

Para as medidas, o equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo IR Prestige 21, as amostras serão prensadas em pastilhas de KBr (brometo de potássio), com faixa de comprimento de onda de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , onde as amostras serão analisadas por espectroscopia ao infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O equipamento encontra-se no LAPPA, Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados, localizado o iParque.

#### **4.3.5 Determinação da Área Superficial pelo Método Brunauer-Emmett-Teller – (BET)**

Utilizando o equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200e a fim de determinar a área superficial dos materiais, o sistema baseia-se na adsorção física a baixas temperaturas de um gás inerte, sendo utilizado no equipamento o gás nitrogênio,  $\text{N}_2$ . A determinação desta área superficial é determinada através da isoterma de BET e o equipamento está localizado no LABVALORA, no iParque.

#### **4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial – (DSC)**

Após a secagem das amostras e usando cadinho de alumina, as amostras foram submetidas à análise DSC para a verificação das temperaturas em que as transições e transformações de fase aconteceriam no material, bem como a perda de massa do mesmo. Elevou-se a temperatura até 1500 °C, com rampa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de argônio. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch, modelo STA 449. Esta análise foi realizada no laboratório GMC, no iParque.

#### **4.3.7 Absorção Atômica (A.A)**

Devido à contaminantes encontrados na difração de raios-x, as análises de absorção atômica foram realizadas no Laboratório de Metais no IPAT/IALI, localizado no iParque. O equipamento utilizado foi o

ICP – OES 700 Series Agilent, utilizando o método SMEWW – Method 3120 B (ICP – OES).

Esta técnica é capaz de medir a radiação que os elementos químicos emitem quando a amostra é colocada em um plasma acoplado indutivamente (ICP). Em altas temperaturas, ocorre a atomização completa dos elementos, emitindo radiação, que passa por um espectrofotômetro que separa e seleciona o comprimento de ondas e transmite ao detector. A intensidade da radiação medida é então comparada com padrões conhecidos (PARKINELMER, 2018).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as reações para determinação do rendimento, foram realizadas à temperatura de 60°C e com os precursores devidamente dissolvidos à temperatura ambiente. As reações apresentaram um padrão, onde ao início do gotejamento, havia a formação de um material com aparência de filme polimérico e aspecto circular. Ao passar do tempo de gotejamento, a solução ficava com um tom turvo e esbranquiçado, não sendo possível a distinção de material particulado e água, somente uma solução homogênea. Findando o gotejamento dos precursores, a solução já a apresentava coloração branca, algumas com material particulado, mas sem valores significativos. As soluções tinham aspecto gelatinoso (gel) e foi deixado envelhecer por 24 horas para o início do processo de lavagem e centrifugação do material. As medições de pH foram constantes durante o procedimento. As reações em que o rendimento inicial foi zero apresentaram o mesmo aspecto inicial das reações anteriores, porém, ao terem maior quantidade de precursores gotejados, apresentavam somente uma coloração turva e sem nenhum material aparente. Mesmo após o envelhecimento, não existia qualquer material particulado presente no balão. Este fato ocorreu em reações aos quais o pH se manteve extremante básico, justificando a formação de  $\text{Al(OH)}_4^-$ , íon complexo que se forma em soluções em pH fortemente alcalino e é solúvel em água (WANG et al., 1999).

### 5.1 RENDIMENTO

Para avaliar a efetiva formação do material esperado, uma análise de difração de raios-x do material sem calcinar foi realizada. A análise de DRX encontrou, além da fase de hidróxido de alumínio esperada, outras fases como NaCl (cloreto de sódio ou halita) e  $\text{NaNO}_3$  (nitrato de sódio ou nitratina). Estas fases são produtos da reação que deveriam ser diluídas e retiradas da amostra durante a lavagem e centrifugação. Para verificação de percentuais de contaminantes presentes na amostra, absorção atômica foi realizada nas amostras que apresentaram os sais na sua composição final. Os percentuais encontrados foram de 7% de contaminantes para o experimento 4, 1% para o experimento 6, 9,8% para o experimento 10, 6,6% para o experimento 13, 10% para o experimento 14, 1,1% para o experimento 17, 2,2% para o experimento 18, 0,7% para o experimento 19 e 1,1% para o experimento 20. Sendo assim, os rendimentos calculados já desconsideram os sais formados



presentes nas amostras. Na Tabela 2, os rendimentos para  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (antes de calcinar) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (após a calcinação).

Tabela 2 - Experimentos e Rendimentos

<b>Número do Experimento</b>	<b>Rendimento de <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math></b>	<b>Rendimento de <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>
<b>1</b>	0	0
<b>2</b>	0	0
<b>3</b>	0	0
<b>4</b>	13,49%	0
<b>5</b>	23,01%	16,01%
<b>6</b>	89,14%	58,33%
<b>7</b>	0	0
<b>8</b>	0	0
<b>9</b>	0	0
<b>10</b>	12,07%	0
<b>11</b>	25,64%	15,37%
<b>12</b>	13,29%	0
<b>13</b>	87,43%	55,96%
<b>14</b>	33,45%	13,22%
<b>15</b>	36,04%	21,20%
<b>16</b>	0	0
<b>17</b>	87,65%	55,08%
<b>18</b>	29,98%	19,15%
<b>19</b>	35,80%	22,21%
<b>20</b>	20,96%	0

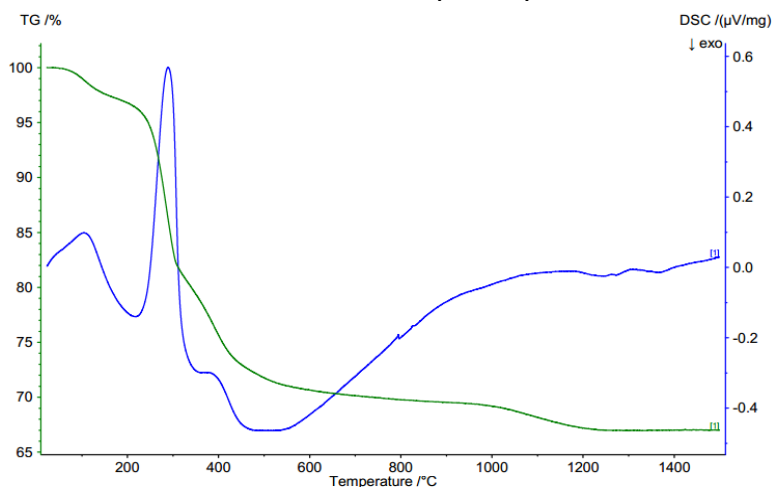
Fonte: Autor (2017).

Do total de 20 reações, três apresentaram rendimento maior que 50%, experimento 6 (58,33%), experimento 13 (55,96%) e experimento 17 (55,08%). Este valor é considerado expressivo, pois autores como Wang et. al., (2008), Alves, (2005) e Alves, (2017), obtiveram valores menores quando comparados ao percentual encontrado, mesmo considerando metodologias diferentes das utilizadas. Logo, as reações de número 6, 13 e 17 serão apresentadas de forma mais aprofundada nos resultados e as caracterizações das demais, serão apresentadas em anexos.

## 5.2 ANÁLISE TÉRMICA – DSC/TG

Para verificação das temperaturas em que ocorreram reações e quantidades de material eliminado a uma dada temperatura, a análise de DSC/TG foi realizada e utilizada para encontrar a temperatura ótima de calcinação do produto da reação. O Gráfico 1, demonstra a análise térmica realizada para o experimento 6.

Gráfico 1 - Análise Térmica Diferencial para Experimento 6

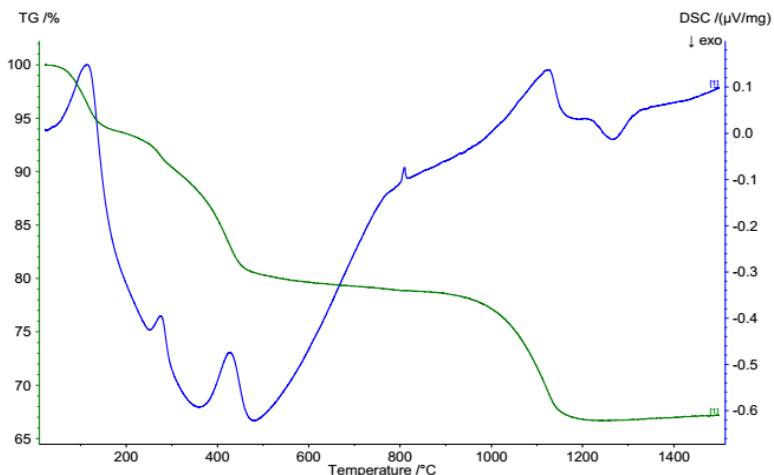


Fonte: Autor (2017).

A linha verde presente no Gráfico 1, ilustra a curva de TGA. Pode ser observada uma perda de massa nas temperaturas de ~25°C até ~300°C, atribuída à perda de água absorvida e adsorvida, respectivamente. Em ~300°C, inicia-se a decomposição de nitratos hidratados e a conversão dos pós de alumina em transição ( $\eta$ ,  $\gamma$  e  $\theta$ ) até a temperatura acima de 1400°C, que é a de formação da alumina na fase  $\alpha$  (POLITCHUK et al., 2012; PASSONI et al., 2010; GHOSH AND NASKAR, 2013). Em ~795°C, um pequeno pico relacionado à fusão do NaCl pode ser observado (PEIXOTO, 1998). Já na linha de DSC, de cor azul, em ~800°C inicia a transformações de alumina das fases de transição para a fase estável  $\alpha$ , sendo a cristalização da fase  $\alpha$  acima da temperatura de 1400°C.

No Gráfico 2, observa-se a análise realizada para o experimento 13.

Gráfico 2 - Análise Térmica Diferencial para Experimento 13

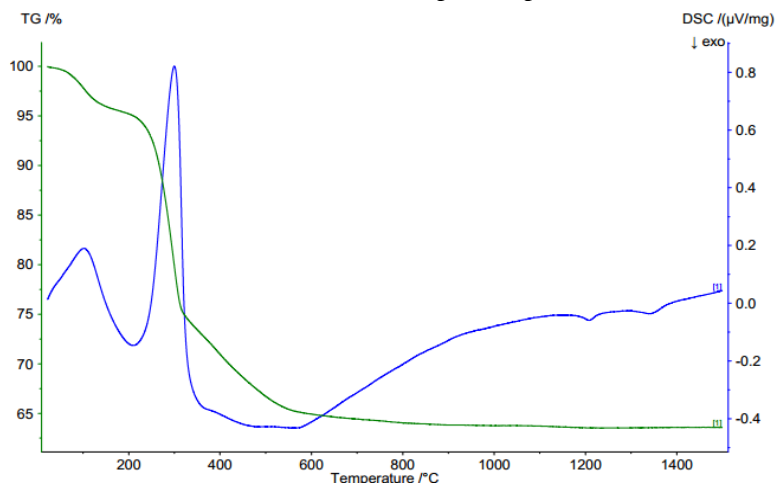


Fonte: Autor (2017).

No Gráfico para o experimento 13, em  $\sim 150 - 170^{\circ}\text{C}$  acontece um pico endotérmico referente à decomposição do precursor cloreto de alumínio hexa hidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e uma perda de massa de  $\sim 5\%$ , bem como picos endotérmicos em  $\sim 250 - 300^{\circ}\text{C}$  provavelmente referente à formação do sal  $\text{Al}(\text{OH})_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (HARTMAN et al., 2005). Os picos referentes à decomposição térmica em  $\sim 450^{\circ}\text{C}$  endotérmica está relacionado à transformação do hidróxido de alumínio em alumina na fase  $\gamma$ , onde autores como Mirjalili et al., (2011), Politchuk et al., 2012 e Riello et al., 2017, obtiveram os mesmos picos característicos em faixas semelhantes. Em  $\sim 801^{\circ}\text{C}$  um pequeno pico característico de fusão de cloreto de sódio é representado, não ocorrendo perda de massa (PEIXOTO, 1998). O início da formação da alumina na fase alfa ocorre em  $\sim 1150^{\circ}\text{C}$  e em  $1250 - 1300^{\circ}\text{C}$  ocorre a cristalização desta fase, não havendo perda de massa (MIRJALILI et al., 2011 e POLITCHUK et al., 2012).

Já no Gráfico 3, tem-se a análise térmica do experimento 17:

Gráfico 3 - Análise Térmica Diferencial para Experimento 17



Fonte: Autor (2017).

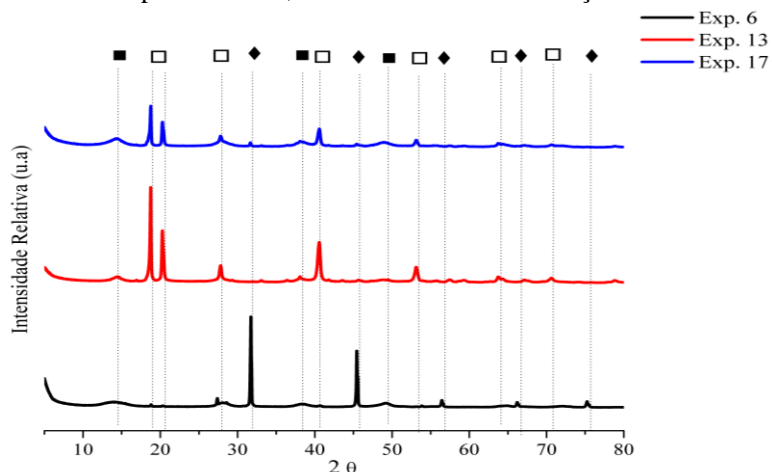
Uma perda de massa pode ser observada nas temperaturas de ~25°C até ~300°C, que é atribuída à perda de água absorvida e adsorvida, respectivamente. Na temperatura de ~300°C, inicia-se a decomposição de nitratos hidratados e a conversão dos pós de alumina em transição ( $\eta$ ,  $\gamma$  e  $\theta$ ) ocorrendo até acima da temperatura de 1400°C, que é a de formação da alumina na fase  $\alpha$  (POLITCHUK et al., 2012; PASSONI et al., 2010; GHOSH AND NASKAR, 2013). Já na linha de DSC, de cor azul, em ~750°C inicia a transformações de alumina das fases de transição para a fase estável  $\alpha$ , sendo a cristalização da fase  $\alpha$  acima da temperatura de 1400°C.

Analisado os Gráficos, optou-se por calcinar as amostras a 1200°C por 1 hora.

### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

Os difratogramas para os experimentos 6, 13 e 17 antes da calcinação são apresentados no Gráfico 4, para verificação das fases formadas na etapa.

Gráfico 4 - Experimentos 6, 13 e 17 Antes da Calcinação

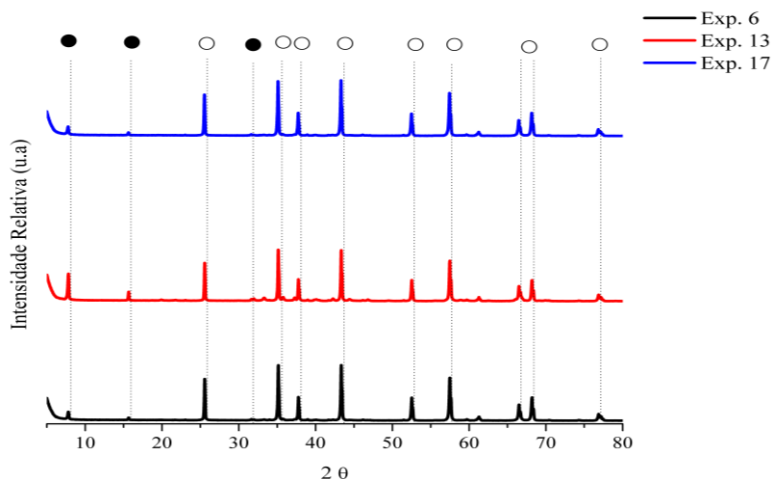


Fonte: Autor (2017).

As amostras não calcinadas apresentam as fases: □ bayerita (fase polimorfa  $\beta$  de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , COD 9016646), ■ bohemita (fase polimorfa de  $\gamma$   $\text{AlO}(\text{OH})$ , COD 9012273) e ♦ halita ( $\text{NaCl}$ , COD 9008678). As cristalinidades das amostras são 35,3%, 51% e 55,3% para os experimentos 6, 13 e 17 sem calcinar, respectivamente. Para os experimentos não calcinados 13 e 17, os picos relacionados à fase da bayerita apresentam maior intensidade que no experimento não calcinado 6, bem como os picos para a fase halita possuem grande intensidade neste experimento. Este sal formado é resultante da reação dos precursores e não foi possível promover sua total diluição e remoção das amostras no processo de lavagem e centrifugação, conforme a metodologia utilizada.

Após a calcinação das amostras, uma nova análise de DRX foi realizada a fim de verificar a formação de fases e possíveis volatilizações. No Gráfico 5, as análises difratográficas são apresentadas.

Gráfico 5 - Experimentos 6, 13 e 17 após a Calcinação.



Fonte: Autor (2017).

A análise de difração de raios x das amostras calcinadas demonstra a transformação das fases bayerita e bohemita para a fase mais estável da alumina, córindon, fase  $\alpha$ , representada no Gráfico pelo símbolo  $\circ$  (PDF 00-010-0173), bem como a formação de um novo composto, diaoyudaoite ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ , PDF 00-021-1096), representado pelo símbolo  $\bullet$ . As cristalinidades dos experimentos foram de 88,2% para o experimento 6 calcinado, 90,1% para o experimento 13 calcinado e 90% para o experimento 17 calcinado. A formação deste mineral pode estar relacionada à baixa temperatura de calcinação, bem como o curto tempo deste processo, uma vez que a temperatura de ebulição da halita ocorre somente à 1413 °C e sua fusão em aproximadamente 801 °C, podendo ter ocorrido a volatilização do cloro existente na amostra e permitindo a formação da diaoyudaoite (PEIXOTO, 1998 e 2003).

Mesmo em reações para obtenção de nano alumina partindo de precursores de tamanho micrométricos, como hidróxido de alumínio, pode ocorrer a formação de diaoyudaoite, sendo o sódio encontrado no hidróxido um resíduo do processo Bayer, mesmo em pequenas quantidades de contaminação (RIELLO et. al., 2016).

Ao analisar os compostos formados em função da temperatura e do tempo de calcinação, segundo Alves (2003), Toniolo (2004), Politchuk et al., (2012), Passoni et al., (2010), entre outros autores, o resultado obtido foi satisfatório, pois ao comparar a versatilidade,

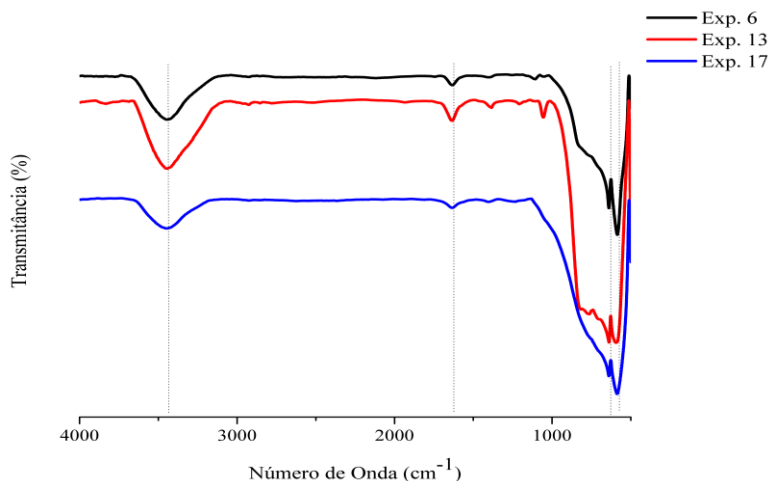
simplicidade, custos dos reagentes e modo de trabalho, a metodologia aplicada a este trabalho se mostra promissora e inovadora, do ponto de vista da síntese empregada.

Os demais difratogramas dos experimentos realizados estão no anexo I.

#### 5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR

O Gráfico 6 mostra a análise de FTIR realizada para os três maiores rendimentos das reações calcinadas, utilizando pastilha de KBr para as análises.

Gráfico 6 - Espectro de FTIR para os Experimentos 6, 13 e 17



Fonte: Autor (2017).

A análise dos pós calcinados dos experimentos 6, 13 e 17, apresentaram as mesmas bandas de vibração de estiramento, que em  $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  são relativas ao grupo de hidroxilas (O-H) presentes na amostra, bem como a banda existente em  $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ . Estas ligações são referentes a moléculas não dissociadas de  $\text{H}_2\text{O}$  e de espécies de O-H existentes, que possuem forte influência no número de coordenação dos átomos superficiais, modificando suas propriedades e, por conseguinte, a estabilidade da estrutura cristalina (ROSÁRIO, 2012).

Uma pequena banda identificada de forma mais evidente no experimento 17 em  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ , é caracterizada como outra banda de estiramento de Al-O-H. As bandas encontradas de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  são todas referentes a estiramentos das ligações de Al-O. A divisão desta banda larga em duas bandas características demonstra que as bandas da região entre  $500 - 750\text{ cm}^{-1}$  e em  $800\text{ cm}^{-1}$  indicam geometria molecular octaédrica e tetraédrica do  $\alpha\text{ Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. As regiões de  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  e abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  são características das ligações metal-oxigênio. (ALVES, 2005; FLORIANO, 2014; RAJAEIYAN & BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2013; PARIDA et. al., 2009). A Tabela 3 mostra as frequências e modos de absorção para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 3 - Frequências e Modos de Vibração para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo de Vibração	Ligação Química
<b><math>\sim 3500</math> e <math>\sim 1650</math></b>	Estiramento e deformação de OH adsorvido	O-H
<b><math>\sim 1100</math></b>	Estiramento longitudinal	Al-O-H
<b><math>\sim 800</math> a <math>\sim 650</math></b>	Estiramento de tetraedros isolados	Al-O <sub>4</sub>
<b><math>\sim 630</math> a <math>\sim 500</math></b>	Estiramento de octaedros condensados	Al-O <sub>6</sub>

Fonte: Adaptado de Comin (2014).

Os demais Gráficos de FTIR dos materiais não calcinados e calcinados estão no anexo II.

## 5.5 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO, TAMANHO DE PARTÍCULA – DLS.

Com o objetivo de verificar o tamanho da partícula obtida a partir das reações, o espalhamento de luz dinâmico foi realizado nos experimentos 6, 13 e 17 não calcinados, conforme Tabela 4:



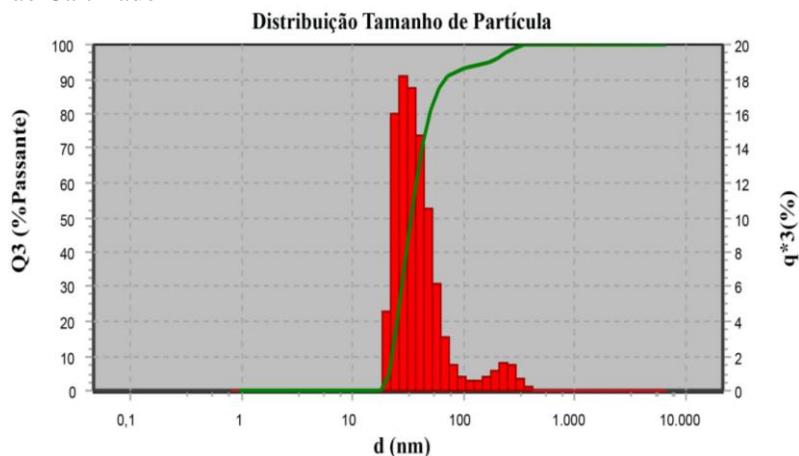
Tabela 4 – Diâmetro hidrodinâmico Aparente ( $D_h$ ) para os Experimentos 6, 13 e 17 não Calcinados.

Experimento	$D_h$ (nm)
<b>6</b>	32,7
<b>13</b>	458,0
<b>17</b>	55,8

Fonte: Autor (2017).

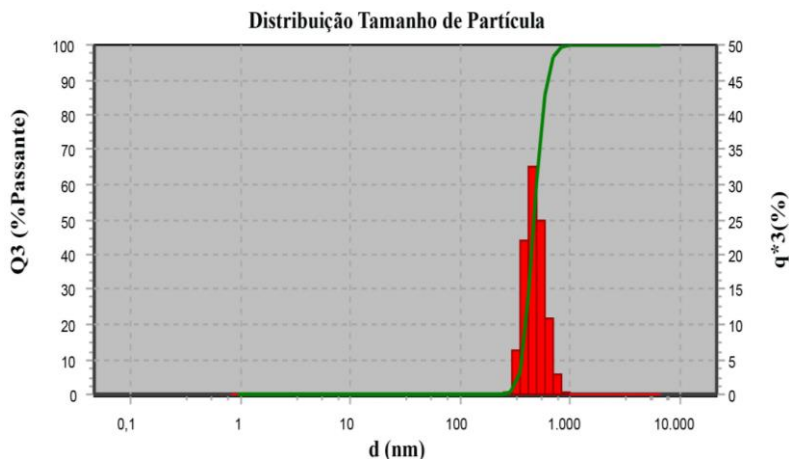
Os valores encontrados para os experimentos 6 e 17 podem ser considerados homogêneos, do ponto de vista da metodologia utilizada. Já o experimento 13 caracteriza-se como um aglomerado de partículas não sendo possível então confirmar seu tamanho nanométrico real. Entretanto, outros experimentos também apresentaram valores acima do esperado, não demonstrando um comportamento específico para um tipo de adição dos reagentes, sendo considerados então somente como aglomerados de partículas. Os Gráficos 7, 8 e 9 apresentam a distribuição de tamanho de partícula dos experimentos 6, 13 e 17, respectivamente. Os demais Gráficos dos experimentos com menor rendimento estão no anexo III.

Gráfico 7 - Distribuição de Tamanho de Partícula para o Experimento 6 não Calcinado



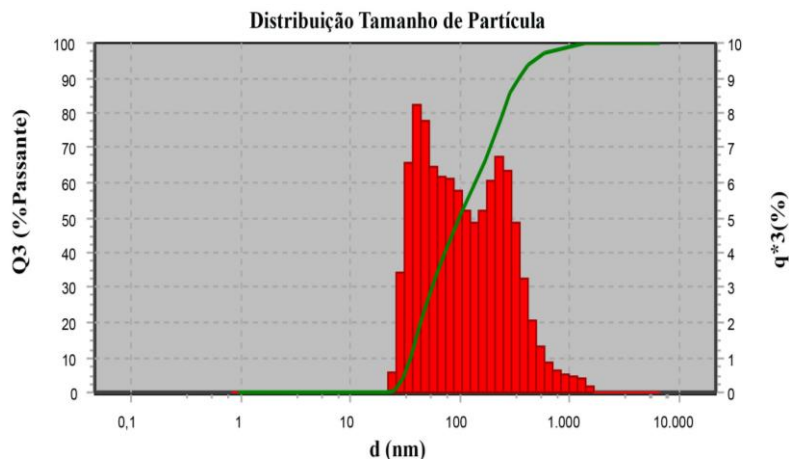
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 8 - Distribuição de Tamanho de Partícula para o Experimento 13 não Calcinado.



Fonte: Autor (2017).

Gráfico 9 - Distribuição de Tamanho de Partícula para o Experimento 17 não Calcinado



Fonte: Autor (2017).

Tabela 5 - Diâmetro Hidrodinâmico Aparente ( $D_h$ ) para os Experimentos não Calcinados.

Experimento	$D_h$ (nm)
4	27,3

<b>5</b>	291,9
<b>6</b>	32,7
<b>10</b>	25,9
<b>11</b>	162,9
<b>12</b>	50,2
<b>13</b>	458,0
<b>14</b>	240,0
<b>15</b>	19,5
<b>17</b>	55,8
<b>18</b>	78,0
<b>19</b>	69,9
<b>20</b>	142,6

Fonte: Autor (2017).

Também utilizando a metodologia sol-gel, porém com precursores diferentes, Passoni et al., (2010) obtiveram pós calcinados com diâmetros médios de 100 nm. Já Mirjalili et al., (2011), além da aplicação da metodologia sol-gel utilizando uma via de alcóxidos, também realizaram diferentes tempos de agitação durante o procedimento da síntese. Desta forma, os autores obtiveram diferentes tamanhos de partículas, 270-320 nm, 250-300 nm, 20-30 nm e 150-200 nm para os tempos de 24 horas, 36 horas, 48 horas e 60 horas de agitação, respectivamente. Percebe-se que a agitação interfere no tamanho da partícula ou aglomeração, a qual os autores atribuem que o tempo de agitação e observam que o tempo de 48 horas de agitação, produziu uma partícula mais fina e com maior estabilidade de dispersão.

Rosário (2012) obteve nanopartículas por rota sintética via Pechini, calcinou as amostras por 15 horas a 650 °C para obter alumina na fase  $\gamma$ , e calculou o diâmetro das partículas por meio de uma correlação da área de superfície específica e densidade. Os valores de diâmetro da partícula encontrados pela autora variaram entre 27-37 nm, reafirmando a interferência da calcinação e metodologia aplicada para tamanho de partícula e homogeneidade da mesma.

Ao comparar os tamanhos de partículas encontrados no trabalho de Soares et al., (2013), percebe-se que, apesar de utilizarem a metodologia sol-gel, mesmo precursor, cloreto de alumínio, mas utilizando dopantes e água de coco como reagentes, para a mesma temperatura de calcinação de 1200 °C foram encontrados tamanhos de partículas de 380 a 400 nm e fase de formação da alumina  $\gamma$ . Neste caso,

a síntese apresentada nesta dissertação apresenta uma vantagem quanto a custos energéticos relacionados à calcinação para diâmetros menores.

## 5.6 POTENCIAL ZETA E CONDUTIVIDADE

Para avaliar o comportamento das partículas em água, medidas de potencial zeta foram realizadas nas amostras não calcinadas. Partindo do fato de cargas iguais possuírem tendência a se afastarem, quanto maior o valor encontrado nesta análise, menor tendência terão as partículas para formar aglomerados, aumentando a estabilidade e dispersão das partículas no meio líquido, facilitando a aplicação deste material em soluções.

A Tabela 6 mostra os resultados para os materiais não calcinados de maior rendimento dos experimentos.

Tabela 6 - Valores de Potencial Zeta, Ponto Isoelétrico e Condutividade para os Experimentos de Maior Rendimento não Calcinados.

<b>Experimento</b>	<b>PZ (mV)</b>	<b>Ponto Isoelétrico (IEP)</b>	<b>Condutividade (S/cm)</b>
<b>4</b>	27,8	6,5	4,9 m
<b>5</b>	58,0	6,6	241,0 $\mu$
<b>6</b>	42,6	8,2	1,2 m
<b>10</b>	14,0	9,5	8,2 m
<b>11</b>	-41,7	10,5	311,0 $\mu$
<b>12</b>	47,9	7,7	719,0 $\mu$
<b>13</b>	-7,0	9,6	10,2 m
<b>14</b>	6,2	8,9	11,6 m
<b>15</b>	25,2	8,1	4,6 m
<b>17</b>	52,6	8,0	751,0 $\mu$
<b>18</b>	45,7	8,1	649,0 $\mu$
<b>19</b>	47,7	6,5	573,0 $\mu$
<b>20</b>	37,2	7,6	1,9 m

Fonte: Autor (2017).

Dos experimentos analisados, os que apresentaram maior tendência a aglomeração em água foram o experimento 4, 10, 11, 13, 14 e 15, ou seja, as suspensões com os menores valores absolutos de potencial zeta. Entretanto, vale ressaltar que somente o experimento 6

apresenta uma melhor estabilidade. Para usos em meio aquoso, o uso de aditivos deve ser empregado para uma melhor solubilidade e suspensão destas partículas.

O ponto isoeletrico básico indica a afinidade do íon  $Al^{3+}$  de reagir com íons  $H^+$ , mesmo quando o pH se apresenta neutro, como nos experimentos 4, 5, 12, 19 e 20, havendo somente uma diminuição da reatividade deste íon (GOUVÊA & MURAD, 2001).

Tendo em vista que a condutividade da água destilada é  $1 \mu S/cm$ , as amostras apresentaram valores maiores que este. Soluções ou suspensões contendo as nanopartículas apresentadas podem ser estudadas para um melhor aproveitamento desta propriedade. Os experimentos com maior potencial para este uso são 10, 13 e 14.

### 5.7 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL POR BRUNAUER-EMMETT-TELLER – BET

A superfície específica, ou área superficial, é uma importante propriedade para as aluminas calcinadas, uma vez que a reatividade térmica e outras aplicações são baseadas nessa propriedade (RIELLO et. al., 2016). Sendo assim, o BET das amostras 6, 13 e 17 calcinadas são apresentadas na Tabela 7:

Tabela 7 - Área Superficial dos Experimentos 6, 13 e 17, de maior Rendimento, após Calcinção.

<b>Experimento</b>	<b>Área Superficial (<math>m^2/g</math>)</b>	<b>Poro de Maior Raio (<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>Volume Total de Poros (cc/g)</b>
<b>6</b>	5,4	731,1	3,7 e-02
<b>13</b>	4,6	702,5	1,8 e-02
<b>17</b>	5,4	897,9	2,0 e-02

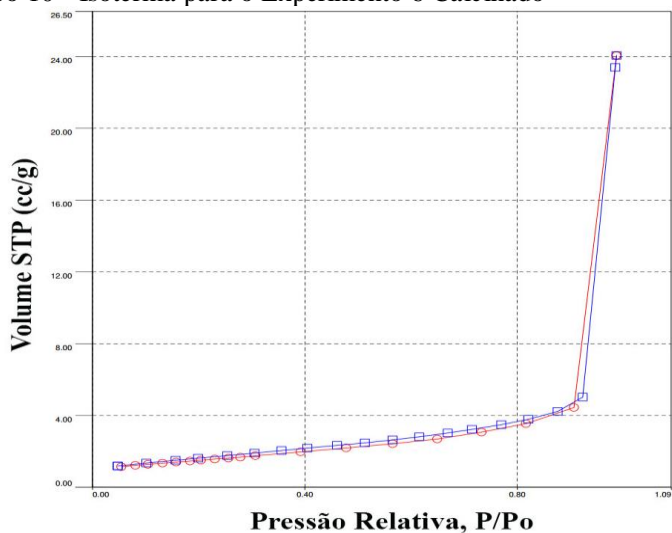
Fonte: Autor (2017).

As amostras apresentaram valores parecidos entre si para área superficial e tamanho de poros. Para o volume total de poros, o experimento 6 apresenta pouco mais que o dobro do volume total para o experimento 13. Segundo Riello et al., (2016), os precursores apresentam interferência na área superficial, bem como a temperatura de calcinação. Os autores mostram que, para a temperatura de calcinação

de 1200 °C e com precursores diferentes, há um aumento de 11 vezes no valor da área superficial. Com temperatura de 1100 °C houve um aumento de 39 vezes do valor inicial da área superficial. Todos valores foram considerados para a formação de alumina alfa no processo de calcinação. Parida et al., (2009) utilizaram bicarbonatos variados como agentes precipitantes na sua reação e houve um aumento significativo para o valor de poros, quase dobrando seu valor para determinados bicarbonatos utilizados.

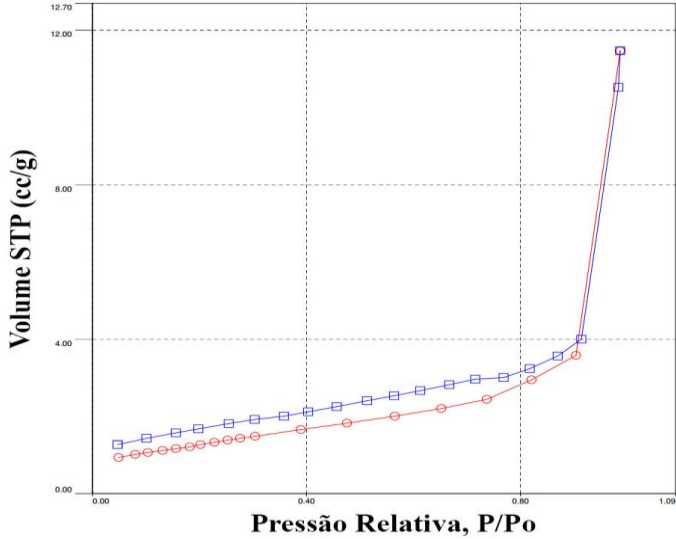
As isotermas para os experimentos 6, 13 e 17 calcinados são apresentadas nos Gráficos 10 a 12. As demais isotermas são apresentadas no anexo IV.

Gráfico 10 - Isoterma para o Experimento 6 Calcinado



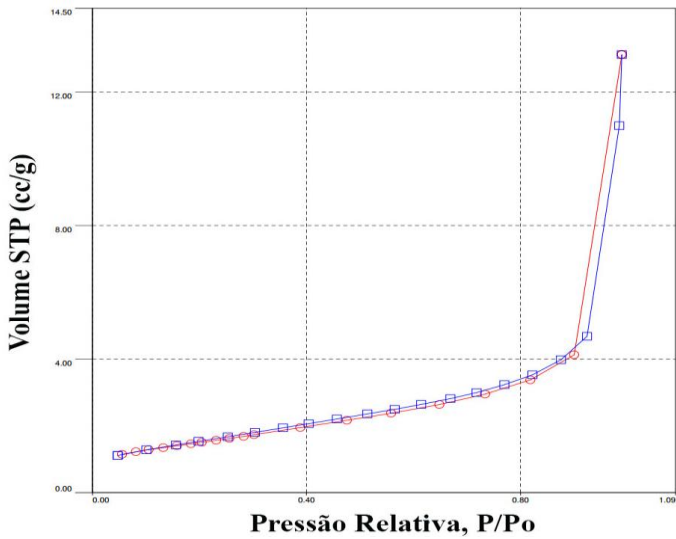
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 11 - Isoterma Para o Experimento 13 Calcinado.



Fonte: Autor (2017).

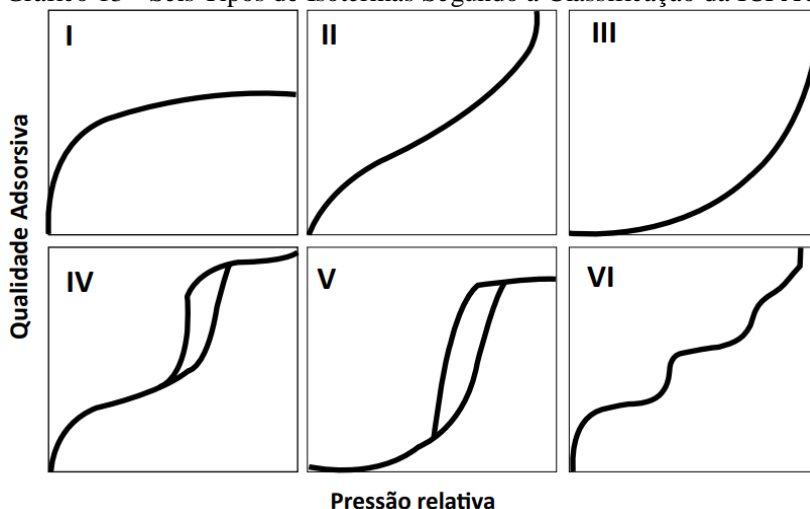
Gráfico 12 - Isoterma Para o Experimento 17 Calcinado



Fonte: Autor (2017).

Segundo a classificação da IUPAC (GREGG, 1982 apud AMGARTEN, 2006), os 6 tipos diferentes de isotermas estão no Gráfico 13.

Gráfico 13 - Seis Tipos de Isotermas Segundo a Classificação da IUPAC



Fonte: IUPAC (1985) apud Nascimento et al., (2014).

Todas as isotermas apresentaram comportamento próximo, classificado como isoterma do tipo II. Esta isoterma, apresenta a capacidade da monocamada em cobrir a superfície toda do material com uma monocamada completa, sendo característica de material não poroso. A partir da inflexão da curva, é possível verificar o ponto que inicia a formação da multicamada (OSCIK, 1982; AMGARTEN, 2006; NASCIMENTO et al., 2014).

Das fases de alumina mais indicadas para processos de adsorção, a fase  $\gamma$  é a que apresenta maior área superficial e maiores propriedades relacionadas a esta característica. As formas de obtenção desta fase de alumina, seus precursores e temperatura de calcinação, também interferem na área superficial e porosidade do material (EL-NADJAR et al., 2012; ELIASSI & RANJBAR, 2014; GHOSHAND & NASKAR, 2013; BAUMANN et al., 2004; AFRUZ & TAFRESHI, 2014).

Aditivos, como íons ou resinas poliméricas, têm forte influência na área superficial do material formado. Além de utilizar uma rota de síntese via Pechini para obter a alumina, Rosário (2012) atingiu valores



acima de 50 m<sup>2</sup>/g para a fase alfa. Entretanto, vale ressaltar uma grande diferença na forma em que o material foi calcinado, onde foi mantido por várias horas em uma temperatura abaixo da utilizada neste trabalho, além da inserção dos aditivos na síntese.

Testes de adsorção com fenol foram realizados nos experimentos 6, 13 e 17 calcinados. Entretanto, nenhum deles apresentou adsorção, mostrando que, com as condições de calcinação e precursores utilizados, a síntese se torna inviável para aplicações em adsorção.

A área superficial das demais amostras calcinadas é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Área Superficial dos Experimentos Calcinados

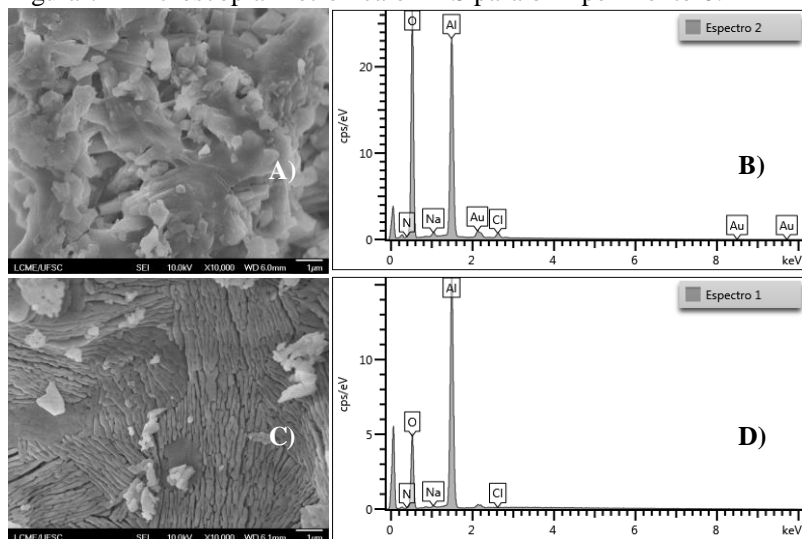
<b>Experimento</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Poro de Maior Raio (Å)</b>	<b>Volume Total de Poros (cc/g)</b>
<b>5</b>	4,4	1142,6	9,4 e <sup>-03</sup>
<b>6</b>	5,4	731,1	3,7 e <sup>-02</sup>
<b>11</b>	4,3	786,7	1,6 e <sup>-02</sup>
<b>13</b>	4,6	702,5	1,8 e <sup>-02</sup>
<b>14</b>	4,2	780,5	3,5 e <sup>-02</sup>
<b>15</b>	4,1	678,3	2,6 e <sup>-02</sup>
<b>17</b>	5,4	897,9	2,0 e <sup>-02</sup>
<b>18</b>	4,4	792,4	1,5 e <sup>-02</sup>
<b>19</b>	5,6	669,4	1,8 e <sup>-02</sup>

Fonte: Autor (2017).

## 5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E EMISSÃO DE CAMPO (FESEM)

As Figuras 7, 8 e 9 mostram as análises de microscopia eletrônica de varredura, em equipamento equipado com canhão de emissão de campo (FESEM) e microsonda de análise química (EDS), para a morfologia dos pós e composições químicas dos experimentos 7, 17 e 21 para os pós não calcinados e calcinados.

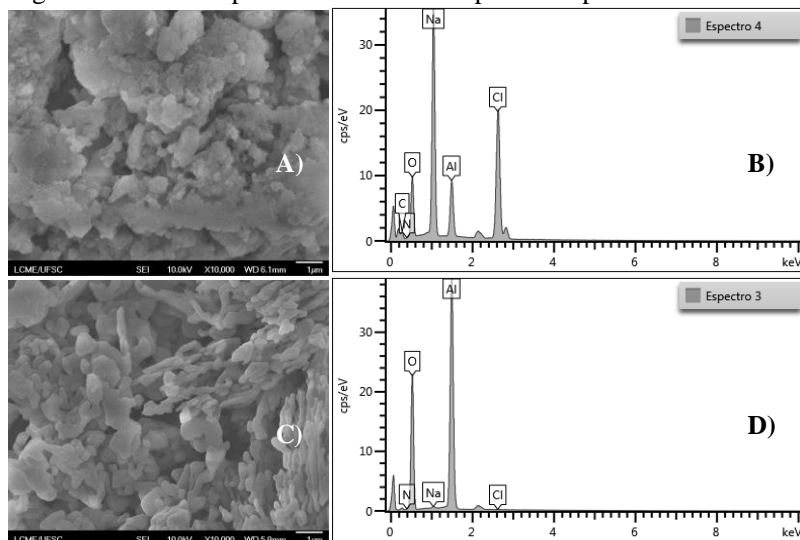
Figura 7 - Microscopia Eletrônica e EDS para o Experimento 6.



A) Imagem ampliada 10000 X do experimento 6 não calcinado; B) Gráfico da composição química do experimento 6 não calcinado; C) Imagem ampliada 10000 X do experimento 6 calcinado e D) Gráfico da composição química do experimento 6 calcinado.

Fonte: Autor (2017).

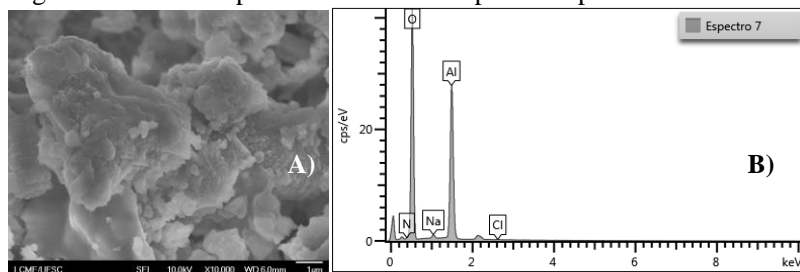
Figura 8 - Microscopia Eletrônica e EDS para o Experimento 13.

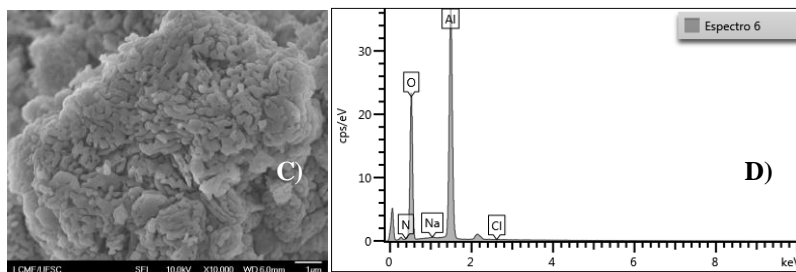


A) Imagem ampliada 10000 X do experimento 13 não calcinado; B) Gráfico da composição química do experimento 13 não calcinado; C) Imagem ampliada 10000 X do experimento 13 calcinado e D) Gráfico da composição química do experimento 13 calcinado.

Fonte: Autor (2017).

Figura 9 – Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 17.





A) Imagem ampliada 10000 X do experimento 17 não calcinado; B) Gráfico da composição química do experimento 17 não calcinado; C) Imagem ampliada 10000 X do experimento 17 calcinado e D) Gráfico da composição química do experimento 17 calcinado.

Fonte: Autor (2017).

As imagens A não calcinadas, demonstram uma não uniformidade das partículas analisadas, sendo observados pequenos cristais de coloração mais clara, podendo ser atribuídos ao sal que se encontra como contaminante na amostra. Após o processo de calcinação (C), observa-se um arranjo das partículas, tendo morfologia lisa, uniforme e com diâmetro menor quando comparado com a imagem não calcinada. Os cristais sobresalientes existentes na imagem C, podem ser atribuídos aos cristais de óxido formado pelo processo de calcinação, tendo sua presença confirmada por meio da sonda EDS. Estes cristais relacionados aos sais, são mais visíveis no experimento 7, apresentando morfologia mais lisa e direcionada que os experimentos 13 e 17.

As Tabelas 9, 10 e 11 demonstram as composições químicas em percentual, realizadas utilizando a sonda EDS, sendo esta análise química pontual, não demonstrando o total da amostra.

Tabela 9 - Composição Comparativa do Experimento 6 sem Calcinar e após a Calcinção.

Elemento Químico	Composição Química (%)	
	Exp. 6 Não Calcinado	Exp. 6 Calcinado
N	1,3	1,2
O	60,7	36,0
Na	0,8	0,4
Al	35,5	62,4
Cl	1,7	0,0

Fonte: Autor (2017).

Tabela 10 - Composição Comparativa do Experimento 13 sem Calcinar e após a Calцинаção.

<b>Elemento Químico</b>	<b>Composição Química (%)</b>	
	<b>Exp. 13 Não Calcinado</b>	<b>Exp. 13 Calcinado</b>
<b>N</b>	13,8	1,0
<b>O</b>	1,5	49,6
<b>Na</b>	19,9	0,3
<b>Al</b>	26,2	49,0
<b>Cl</b>	7,2	0,0

Fonte: Autor (2017).

Tabela 11 - Composição Comparativa do Experimento 17 sem Calcinar e após a Calцинаção.

<b>Elemento Químico</b>	<b>Composição Química (%)</b>	
	<b>Exp. 17 Não Calcinado</b>	<b>Exp. 17 Calcinado</b>
<b>N</b>	1,5	1,1
<b>O</b>	66,4	50,7
<b>Na</b>	0,8	0,2
<b>Al</b>	31,2	48,0
<b>Cl</b>	0,0	0,0

Fonte: Autor (2017).

As demais imagens de FEG serão apresentadas no anexo V.

## 6 CONCLUSÃO

A metodologia sol-gel é bastante difundida como síntese para obtenção de nanopartículas. Para a alumina na fase alfa, a técnica se mostrou muito eficiente e com alto rendimento. A máxima concentração de sais que pode ser utilizada devido à solubilidade do reagente e que propiciou a maior formação de alumina foi de 3 M para  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e 5 M para  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . O procedimento da lavagem para a retirada de sais contaminantes precisa ser melhorada, uma vez que mesmo após a calcinação, houve a formação de novos compostos indesejáveis, que foram identificados por meio de DRX e quantificados utilizando a técnica de absorção atômica. O uso de ponteiras de ultrassom e outros reagentes para lavagem das soluções deve ser estudado, bem como outros meios químicos para a separação destes contaminantes. As partículas obtidas, quando não aglomeradas, apresentaram tamanho médio de 19,5 – 78,0 nm, não sendo possível a distinção se o valor de 78 nm é o tamanho real ou também um aglomerado de partículas nanométricas. A análise de FEG confirmou a escala nano dos pós obtidos e transformação dos pós no processo de calcinação. As análises de BET também se mostraram uniformes quanto aos resultados, onde área superficial, tamanho de poros e volume total de poros mostraram valores médios próximos entre si. Quanto à área superficial, todos os experimentos apresentaram valores baixos e característicos da fase de alumina encontrada, fase alfa. Percebe-se que somente o NaOH teve sua concentração alterada. Entretanto, houve melhor rendimento para as concentrações de 12 M, experimento 6 com 58,33% de rendimento, 15 M, experimento 13 com 55,96% de rendimento e 9 M, experimento 17 com 55,08% de rendimento, para a ordem de adição de reagentes X3 (cloreto e nitrato de alumínio ao mesmo tempo), X4 (somente cloreto de alumínio) e X5 (somente nitrato de alumínio), respectivamente.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os dados obtidos neste trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- Melhorar o processo de lavagem, utilizando técnicas aprimoradas como o uso de ponteira de ultrassom;
- Utilizar álcoois e outros reagentes para melhorar o processo de lavagem, sem utilização de outros meios além da centrifugação;
- Observar diferentes tempos de agitação após a reação (envelhecimento), para averiguação na interferência do tamanho das partículas geradas;
- Modificar o agente precipitante para outro hidróxido, para diminuição da geração de contaminantes provenientes do sódio;
- Aplicação do material gerado em superfícies para avaliar o aumento da resistência à riscos ou impacto;
- Utilização do pó de hidróxido de alumínio gerado para cobertura e posterior sinterização na superfície de metais, para verificação da diminuição da troca térmica do material.





## REFERÊNCIAS

AFRUZ, F. B., TAFRESHI, M. Synthesis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Particles by Diferent Combustion Modes Using Ammonium Carbonate. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 52, p. 378-385, Junho, 2014

AMGARTEN, D. R. **Determinação do Volume Específico de Poros de Sílicas Cromatográficas por Dessorção de Líquidos em Excesso**. Dissertação (mestrado em química). Universidade Estadual de Campinas, 2006.

ALEXANDER, S., GOMEZ, V., BARRON, A. R. Carboxylation and Decarboxylation of Aluminum Oxide Nanoparticles Using Bifunctional Carboxylic Acids and Octylamine. **Journal of Nanomaterials**, 2016.

ALVES, Anelise K. **Obtenção e Controle da Morfologia de Aluminas Sintetizadas por Sol-Gel**. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

ALVES, Adriano. C. **Estudo da Obtenção e Caracterização de Alumina  $\alpha$  Nanoparticulada via Síntese Química e Tratamento Térmico Convencional**. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Instituto Nacionais de Pesquisas Espaciais, 2017.

BAHAABAD, M. S., NASSAJ, E. T. Economical Synthesis of Nano Alumina Powder Using an Aqueous Sol-Gel Method. **Materials Letters**, v 62, p. 3364-3366, 2008.

BAUMANN, T. F., et al. Synthesis of High Surface Area Alumina Aerogels Without the use of Alkoxide Precursors. **Chemistry Materials**, June, 2004.

BIRINGER, R. Nanocrystalline Materials. **Materials Science and Engineering**, v. 117, p. 33-43, 1989.

BRUNDLE, C. R., EVANS Jr. C. A., WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films**. Boston: Butterworths-Heinemann, 1992. 751p.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. 5. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CARDOSO, J. G. et al. A Indústria do Alumínio: Estrutura e Tendências. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, v 33, p. 43 – 88, 2011.

CASTRO, R. H. R. de. **Estudo da Influência de Aditivos na Transformação de fase Gama-Alfa da Alumina**. Tese – Doutorado em Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, 2005.

COMIN, L. M. **Síntese Sol-Gel de Nano Partículas de Oxinitreto de Alumínio**. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2014.

CUI, W., et al. Building a Nano-crystalline  $\alpha$ -alumina Layer at a Liquid Metal/Sapphire Interface by Ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 108-112, January, 2015.

CUNHA E SILVA, D. C. **Estudo Sobre a Vulnerabilidade Sócio-Ambiental no Município de Alumínio, São Paulo, a Partir da Poluição do Ar**. Dissertação – Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade de Federal de Ouro Preto, 2010. Materiais. Universidade de São Paulo, 2005.

DOLEZ, P. I. **Nanoengineering Global Approaches to Health and Safety Issues**. Elsevier, 2015. 736 p.

DONOGHUE, M. A. et al. Bauxite Mining and Alumina Refining: Process Description and Occupational Health Risks. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v 56, n° 5S, p.12 –17, 2014.

ELIASSI, A.; RANJBAR, M. Application of Novel Gamma Alumina Nano Struture for Preparation of Dimethyl Ether From Methanol. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v 10, n°1, p. 13- 26, 2014.

EL-NADJAR, W. et al. Infrared Investigation on Surface Properties of Alumina Obtained Using Recent Templating Routes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v 158, p. 88-98, 2012.

ENOKI, T. A. **Caracterização por Espalhamento de Luz de Dispersões Aquosas de Agregados Lipídicos Aniônicos**. Dissertação (mestrado) – Programa de Mestrado em Ciências, Universidade de São Paulo, 2010.

FARIAS, R. M. C. et al. Fibras e Nanofibras de Múlica: Uma Breve Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v 10, nº 1, p. 1-11, 2015.

FARAHMANDJOU, M., GOLABIYAN, N. Solution Combustion Preparation of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Synthesis and Characterization. **Trans. Phenom. Nano Micro Sales**, v 3, nº 2, p. 100-105, 2015.

FERREIRA, V. **Processamento e Caracterização Mecânica e Tribológica do Compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -NbC**. Dissertação (mestrado) – Programa de Mestrado em Área de Tecnologia Nuclear - Materiais. Universidade de São Paulo, 2001.

SILVA FILHO, E. B. et al. Lama Vermelha da Indústria de Beneficiamento de Alumina: Produção, Características, Disposição e Aplicações Alternativas. **Revista Matéria**, v 12, nº 2, p. 332- 338, 2007.

FLORIANO, Fernando. J. **Valorização dos Resíduos do Processo de Anodização de Alumínio e Cinza de Casca de Arroz por Meio da Obtenção de Zeólitas**. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

FONSECA, S. T. **Processamento e Caracterização de Pós e de Cerâmicas de Alumina Total e Parcialmente Nanoestruturadas**. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José do Campos, 2008.

GAN, Z., et al. Morphological Control of Mesoporous Alumina Nanostructures via Template-free Solvothermal Synthesis. **Materials Letter**, v 61, p. 3758-3761, 2007.

GHOSHAND, S., NASKAR, M. K. Synthesis of Mesoporous  $\gamma$ -alumina Nanorods Using Double Surfactant System by Reverse Microemulsion Process. **RSC Advances**, v 3, p. 4207- 4211, 2013.

GOUVÊA, D., MURAD, B. B. S. Influência das Características Ácido-Básicas da Superfície dos Óxidos na Estabilidade De Suspensões Cerâmicas De  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Ou  $\text{SnO}_2$  Com Dispersantes Comerciais. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, Março, 2001.

HARTMAN, M.; TRNKA, O.; SOLCOVÁ, O. Thermal Decomposition of Aluminum Chloride Hexahydrate. **Ind. Eng. Chem.**, v. 44, n. 17, p. 6591-6598, 2005.

HEIMANN, R.B.; **Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications**. Wiley-VCH, Weinheim, 2010, p.576

KAJIHARA, K. Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses. **Journal of Asian Ceramic Societies**, p. 1-13, 2013.

KURTOGLU, S. F., UZUN, A. Red Mud as an Efficient, Stable, and Cost-Free Catalyst for Cox- Free Hydrogen Production From Ammonia. **Scientific Reports**, 2016.

KVANDE, H. The Aluminum Smelting Process. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v 56, n° 5S, p. S2-S4, May, 2014.

LOPES, W. A., FASCIO, M. Esquema Para Interpretação De Espectros De Substâncias Orgânicas Na Região Do Infravermelho. **Química Nova**, Salvador, v. 27, n. 4, p.670-673, Maio 2004.

NASCIMENTO R. F., LIMA A. C. A. de., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., RAULINO, G. S. C. **Adsorção – Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: UFC, 2014. 258 p.

MAYES, W. M., et al. Advances in Understanding Environmental Risks of Red Mud After the Ajka Spill, Hungary. **J. Sustain Metall**, 2016.

MAMANI, J. B. **Estrutura e Propriedades de Nanopartículas Preparadas via Sol-Gel**. Doutorado – Instituto de Física Aplicada, USP, São Paulo, 2009.

MEDEIROS, Angela. M. de L. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Através do Método Sol-Gel Protéico**. Dissertação - Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Ceará, 2007.

MEDVEDOVSKI, E. **Ballistic Performance of Armour Ceramics: Influence of Design and Structure. Part 1**. Ceramics International, v 36, p. 2103-2115, 2010a.

\_\_\_\_\_. **Ballistic Performance of Armour Ceramics: Influence of Design and Structure. Part 2**. Ceramics International, v 36, n 7, p. 2117–2127, 2010b.

MIRJALILI, F., et al. Process for Producing Nano-Alpha-Alumina Powder. **International Scholarly Research Network**, 2011.

NALWA, H. S. (Org.). **Nanostructured Materials and Nanotechnology**. San Diego: Academic Press, 2002. 834 p.

OMORI, M. J.; SANTOS, J. R. K. dos. **Aplicação de Potencial Zeta para Controle de Coagulação na ETA Guaraú**. Revista DAE, n° 134, setembro 1983.

OSCIK, J., Adsorption. Wiley, New York, 1982.

PARIDA, K. M. et al. Synthesis and Characterization of Nano-Sized Porous Gamma-Alumina by Control Precipitation Method. **Materials Chemistry and Physics**, v 113, p. 244-248, 2009.

PASSONI, L. S., et al. Síntese e Caracterização de Alumina Sol-Gel Nanométrica: Para Elaboração de Biomateriais Nanoestruturado para Aplicações Biomédicas. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e**

**Ciências dos Materiais – CBCiMat**, Campos do Jordão, p. 2465-2473, Novembro, 2010.

PEIXOTO, E. M. A. Sódio. **Química Nova na Escola**, Elemento Químico, n. 10, Novembro, 1999.

\_\_\_\_\_. Cloro. **Química Nova na Escola**, Elemento Químico, n. 17, Maio, 2003.

PERKINELMER, Inc. **World Leader in A.A., ICP-OES and ICP-MS**. Disponível em [http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/bro\\_worldleaderaaicpmsicpms.pdf](http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/bro_worldleaderaaicpmsicpms.pdf). Acesso em Fevereiro, 2018.

POLITCHUK, J. O., et al. Síntese de Pós de Alumina por Precipitação de Hidróxidos e Tratamento Solvotérmico. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 330- 341, Curitiba, 2012.

PHOTOMETRICS, Inc. **Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)**.

PRASAD, S. Studies on the Hall-Heroult Aluminum Electrowinning Process. **J. Braz. Chemical Soc.**, v 11, n° 3, p. 245-251, 2000.

RAJAEIYAN, A.; BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M. Comparison of Sol-Gel and Co-Precipitation Methods on The Structural Properties and Phase Transformation of  $\gamma$  and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. **Adv. Manuf.**, v 1, p. 176-182, 2013.

RIELLO, D., et al. AlF<sub>3</sub> Reaction Mechanism and its Influence on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mineralization. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 9804-9814, Junho 2016.

ROSÁRIO, D. C. C. do. **Estudo da Influência dos Íons Mg<sup>2+</sup> e Zr<sup>4+</sup> na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina**. Dissertação – Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica USP, 2012.

SADIQ, I. M., et al. Antimicrobial Sensitivity of *Escherichia coli* to Alumina Nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v 5, p. 282-286, 2009.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª edição. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008. p. 546.

SALEM, R. E. P., et al. Síntese de Pós de Alumina com *Seeds* pelo Método Pechini Utilizando O<sub>2</sub> como Atmosfera de Calcinação. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Junho 2012.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Síntese do Óxido de Alumínio Pelo Método dos Precursores Poliméricos (Pechini) na Relação 4:1 de Ácido Cítrico:Cátion Metálico: Efeito da Temperatura de Calcinação. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v 9, n° 3, p. 130-136, 2014.

SILVA, M. da. **Processamento e Caracterização de Cerâmica a Base de Alumina para Uso em Blindagem Balística**. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

SOARES, V. K. S., et al. Produção de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando água de coco maduro (coco seco). **Cerâmica**, v. 59, p. 160-164, 2013.

TONIOLO, J. C. **Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Solução a Combustão**. Dissertação (mestrado) – Programa de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

WANG, J. A.; BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; LÓPEA, T. e GÓMEZ, R. Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst. **J. Phys. Chem. B.**, v. 103, p. 299-303, 1999

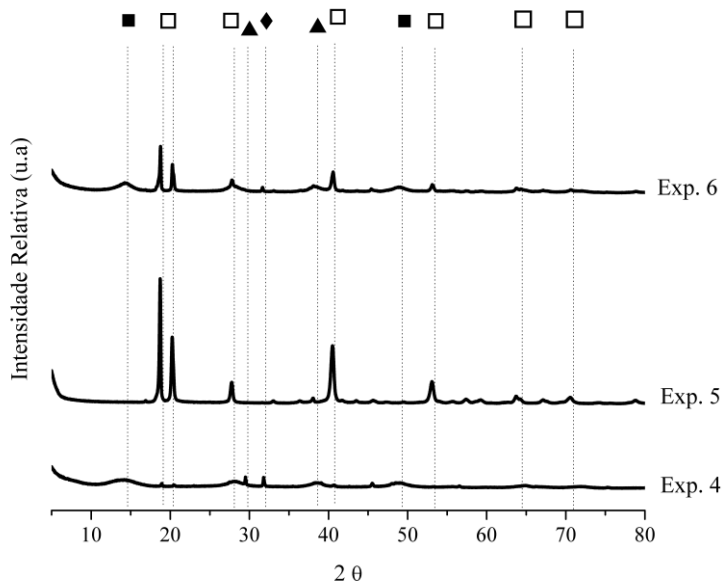
ZHURAVLEV, V. D., et al. Solution Combustion Synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Urea. **Ceramics International**, v 39, p. 1379-1384, 2013.





## ANEXO I

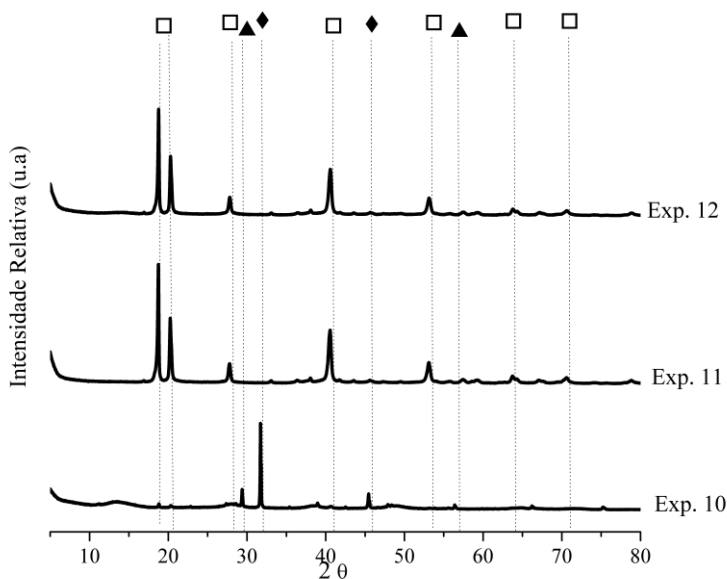
Gráfico 14 - Difração de raios-x das amostras não calcinadas, utilizando hidróxido de sódio 12 M.



Onde, □ bayerita ( $\beta$   $\text{Al}(\text{OH})_3$ , COD 9016646), ■ bohemita ( $\gamma$   $\text{AlO}(\text{OH})$ , COD 9012273), ♦ halita ( $\text{NaCl}$ , COD 9008678) e ▲ nitrato de sódio (nitratina) ( $\text{NaNO}_3$ , COD 9009659).

Fonte: Autor (2017).

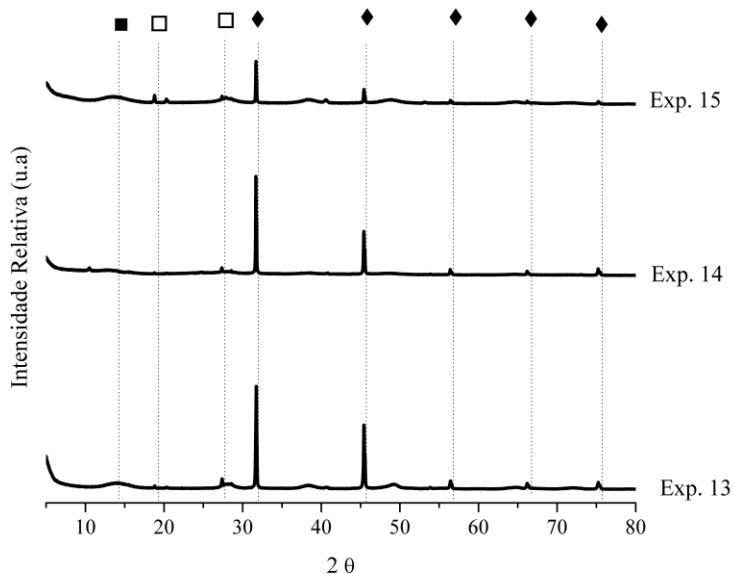
Gráfico 15 - Difração de raios-x das amostras não calcinadas, utilizando hidróxido de sódio 6 M.



Onde, □ bayerita ( $\beta$   $\text{Al}(\text{OH})_3$ , COD 9016646), ■ bohemita ( $\gamma$   $\text{AlO}(\text{OH})$ , COD 9012273), ◆ halita ( $\text{NaCl}$ , COD 9008678) e ▲ nitrato de sódio (nitratina) ( $\text{NaNO}_3$ , COD 9009659).

Fonte: Autor (2017).

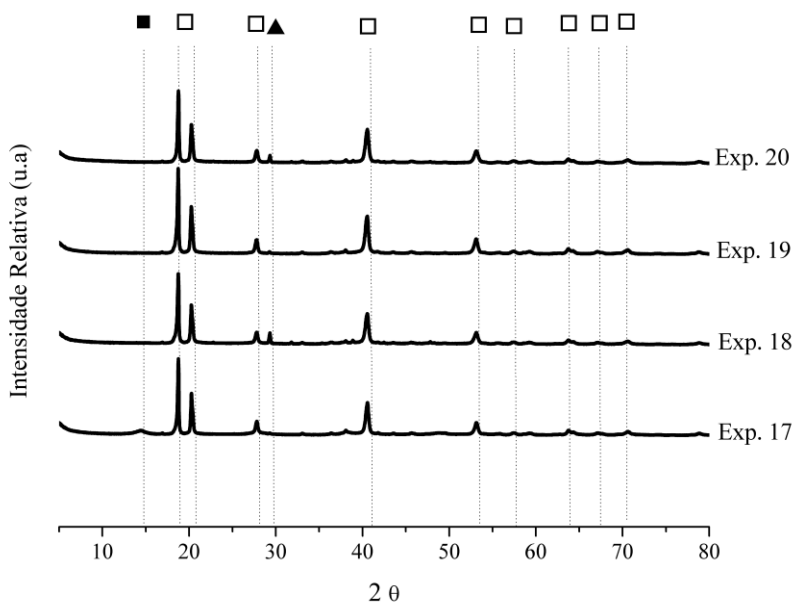
Gráfico 16 - Difração de raios-x das amostras não calcinadas, utilizando somente cloreto de alumínio como precursor.



Onde, □ bayerita ( $\beta$   $\text{Al}(\text{OH})_3$ , COD 9016646), ■ bohemita ( $\gamma$   $\text{AlO}(\text{OH})$ , COD 9012273) e ♦ halita ( $\text{NaCl}$ , COD 9008678).

Fonte: Autor (2017).

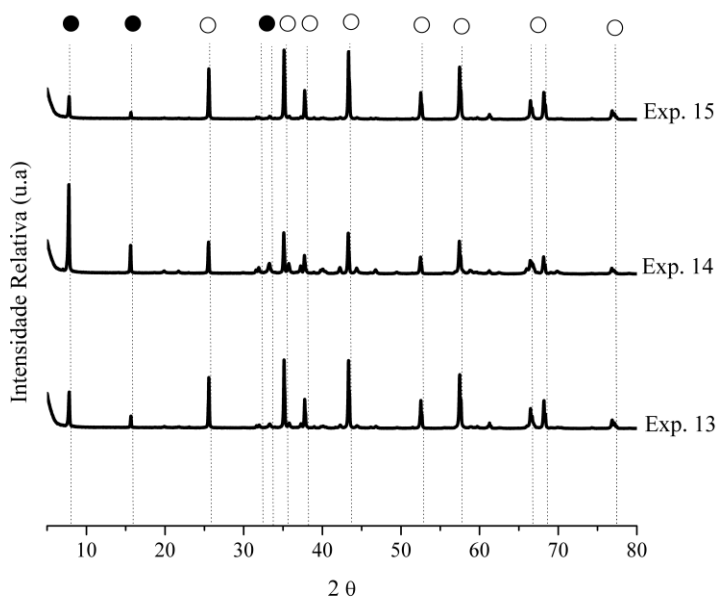
Gráfico 17 - Difração de raios-x das amostras não calcinadas, utilizando somente nitrato de alumínio como precursor



Onde, □ bayerita ( $\beta$   $\text{Al}(\text{OH})_3$ , COD 9016646), ■ bohemita ( $\gamma$   $\text{AlO}(\text{OH})$ , COD 9012273), ◇ halita ( $\text{NaCl}$ , COD 9008678) e ▲ nitrato de sódio (nitratina) ( $\text{NaNO}_3$ , COD 9009659).

Fonte: Autor (2017).

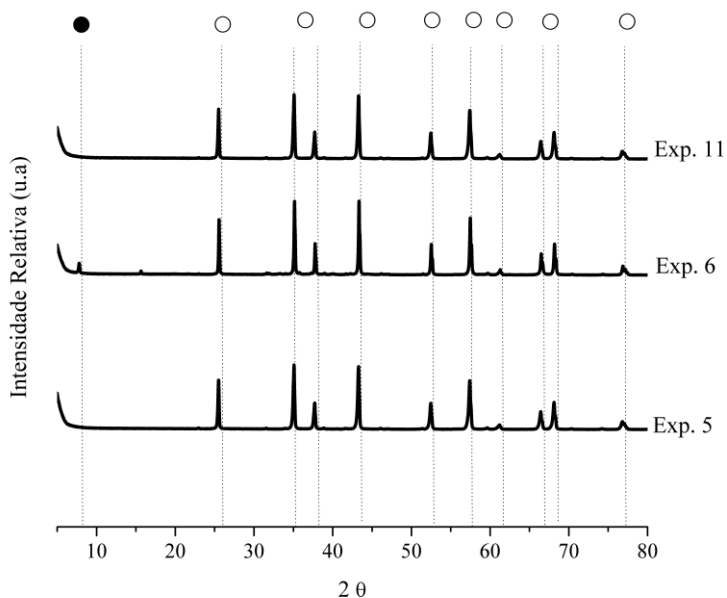
Gráfico 18 - Difração de raios-x das amostras calcinadas, utilizando somente cloreto de alumínio como precursor.



Onde, ○ simboliza córindon ( $\alpha$   $\text{Al(OH)}_3$ , PDF 00-010-0173) e ● diaoyudaoite ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ , PDF 00-021-1096).

Fonte: Autor (2017).

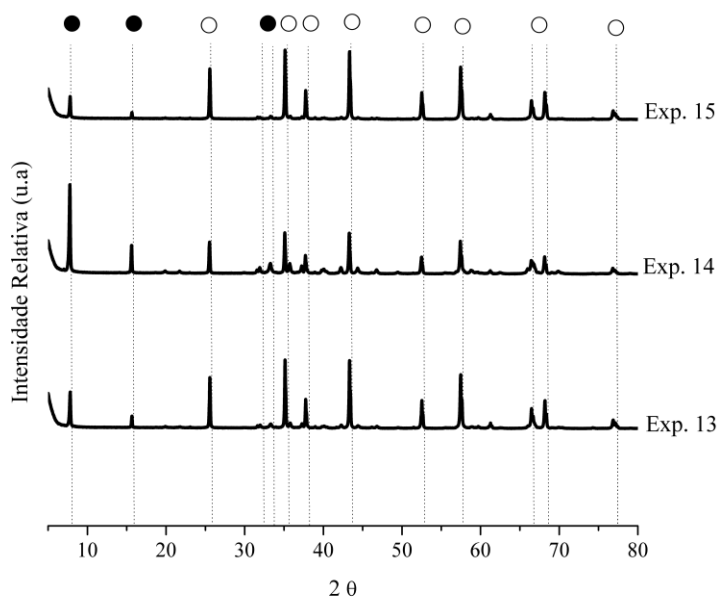
Gráfico 19 – Difração de raios-x das amostras calcinadas, utilizando cloreto e nitrato de alumínio como precursor.



Onde, ○ simboliza córindon ( $\alpha$  Al(OH)<sub>3</sub>, PDF 00-010-0173) e ● diaoyudaoite (NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, PDF 00-021-1096).

Fonte: Autor (2017).

Gráfico 20 - Difração de raios-x das amostras calcinadas, utilizando cloreto de alumínio como precursor.

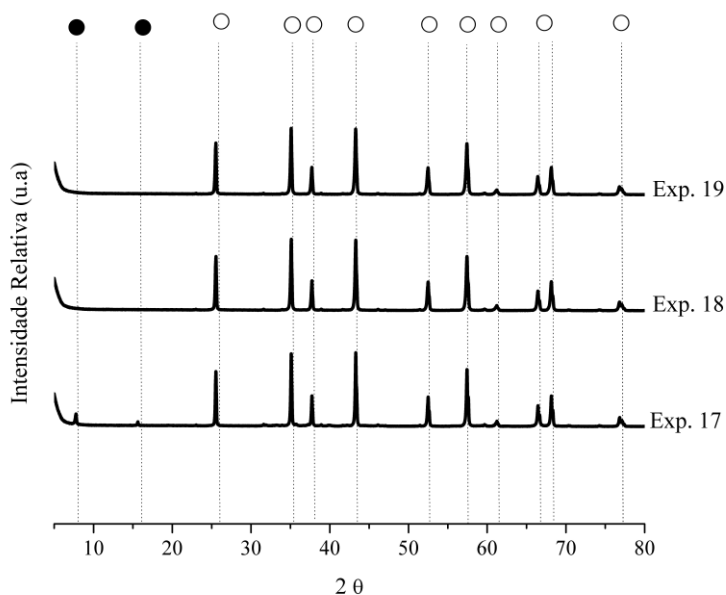


Onde, ○ simboliza córindon ( $\alpha$  Al(OH)<sub>3</sub>, PDF 00-010-0173) e ● diaoyudaoite (NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, PDF 00-021-1096).

Fonte: Autor (2017).



Gráfico 21 - Difração de raios-x das amostras calcinadas, utilizando nitrato de alumínio como precursor.

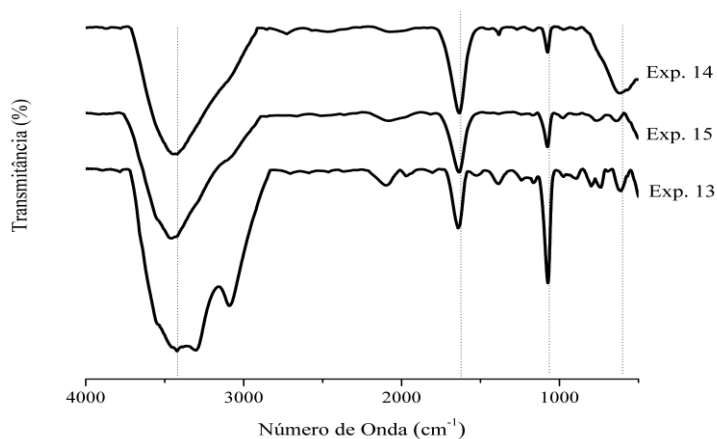


Onde, ○ simboliza córindon ( $\alpha$   $\text{Al(OH)}_3$ , PDF 00-010-0173) e ● diaoyudaoite ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ , PDF 00-021-1096).

Fonte: Autor (2017).

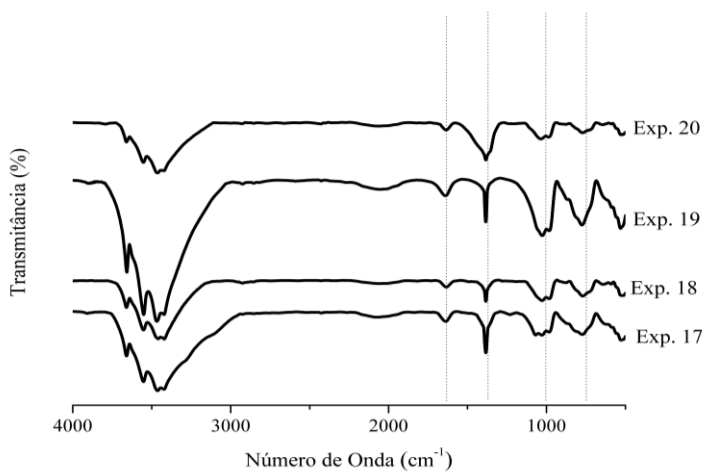
## ANEXO II

Gráfico 22 - FTIR das amostras não calcinadas, utilizando somente cloreto de alumínio como precursor.



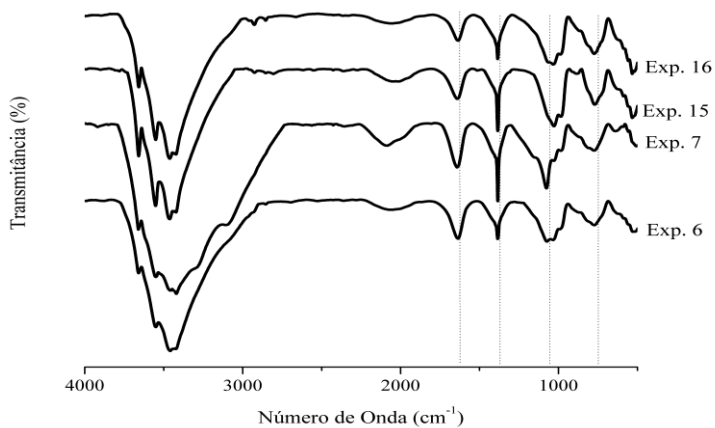
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 23 - FTIR das amostras não calcinadas, utilizando somente nitrato de alumínio como precursor.



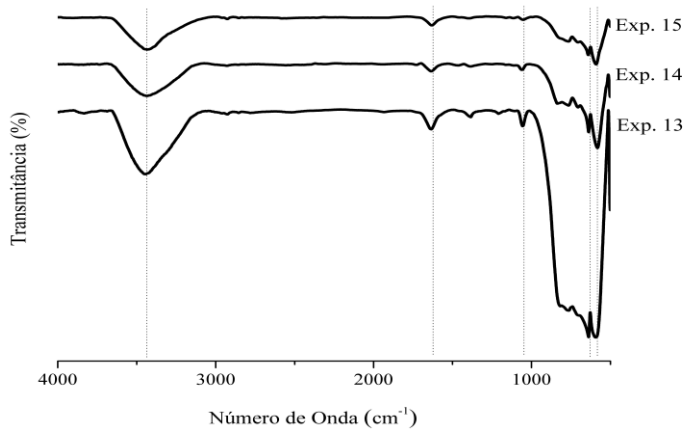
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 24 - FTIR das amostras não calcinadas, utilizando cloreto e nitrato de alumínio como precursores.



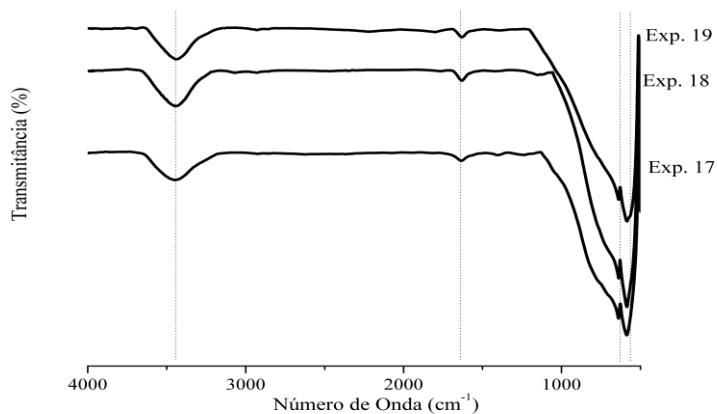
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 25 - FTIR das amostras calcinadas, utilizando cloreto de alumínio como precursor.



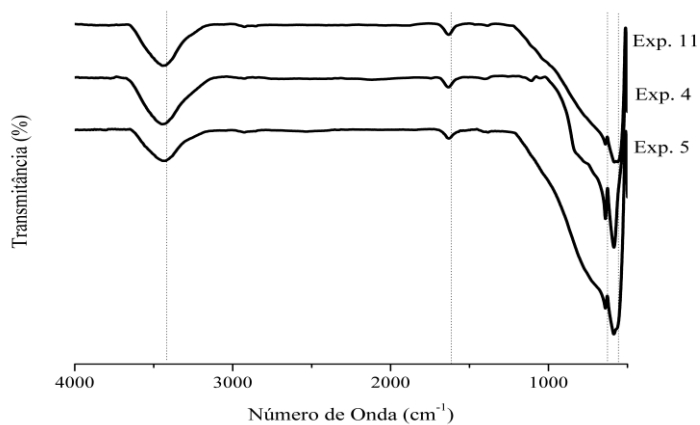
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 26 - FTIR das amostras calcinadas, utilizando nitrato de alumínio como precursor.



Fonte: Autor (2017).

Gráfico 27 - FTIR das amostras calcinadas, utilizando nitrato e cloreto de alumínio como precursores.

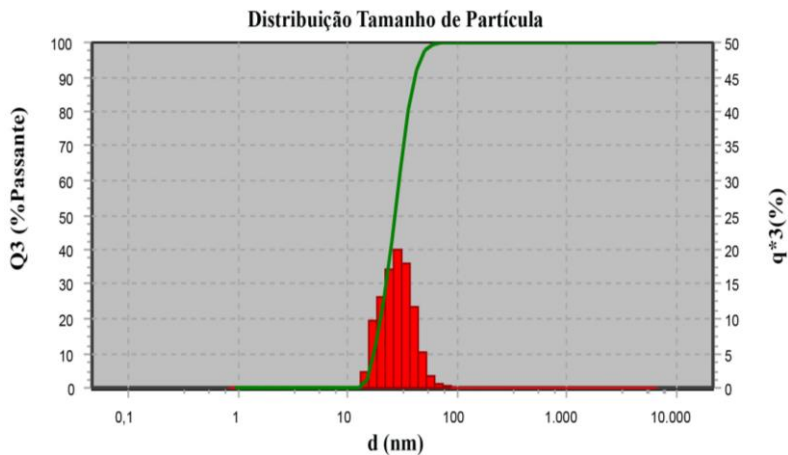


Fonte: Autor (2017).



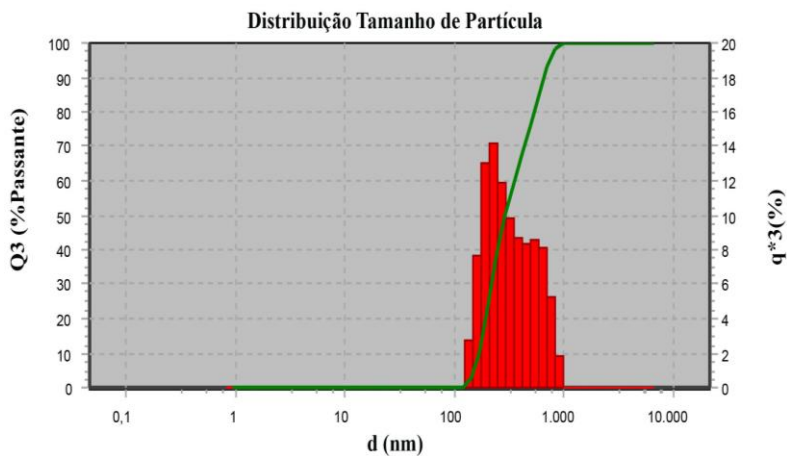
### ANEXO III

Gráfico 28 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 4 não calcinado.



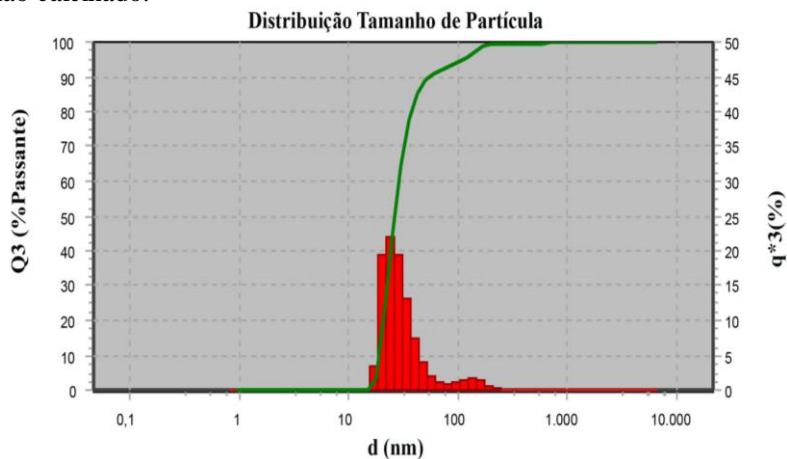
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 29 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 5 não calcinado.



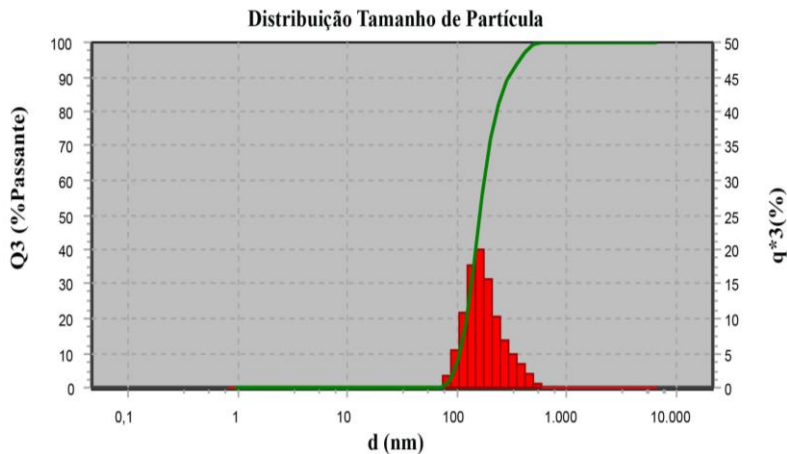
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 30 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 10 não calcinado.



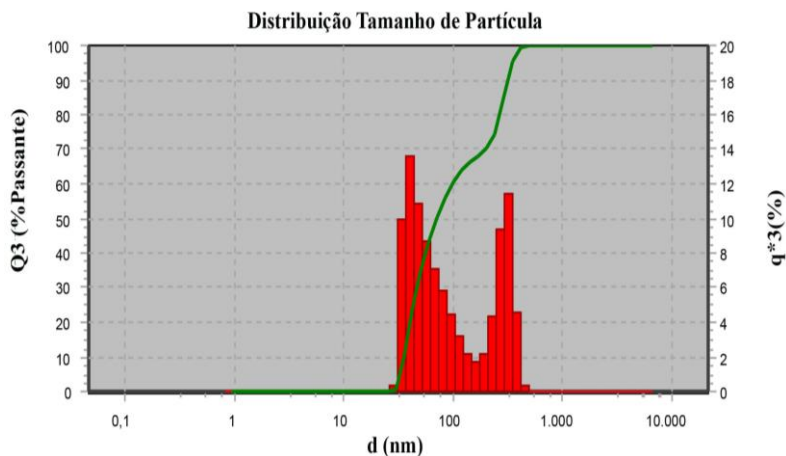
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 31 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 11 não calcinado.



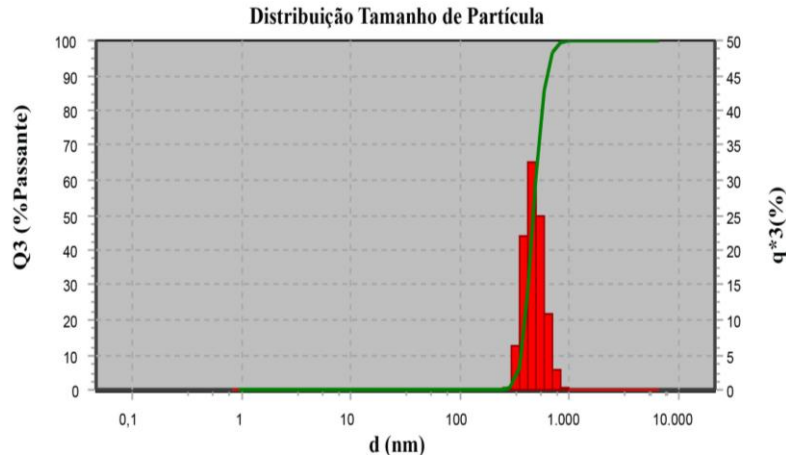
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 32 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 12 não calcinado.



Fonte: Autor (2017).

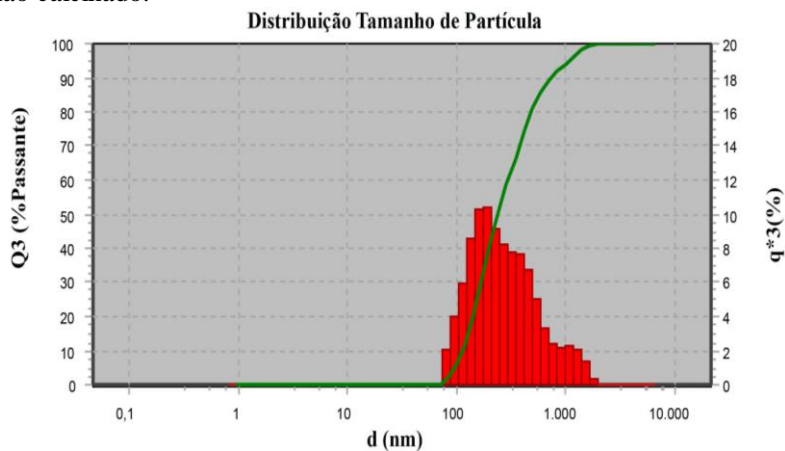
Gráfico 33 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 13 não calcinado.



Fonte: Autor (2017).

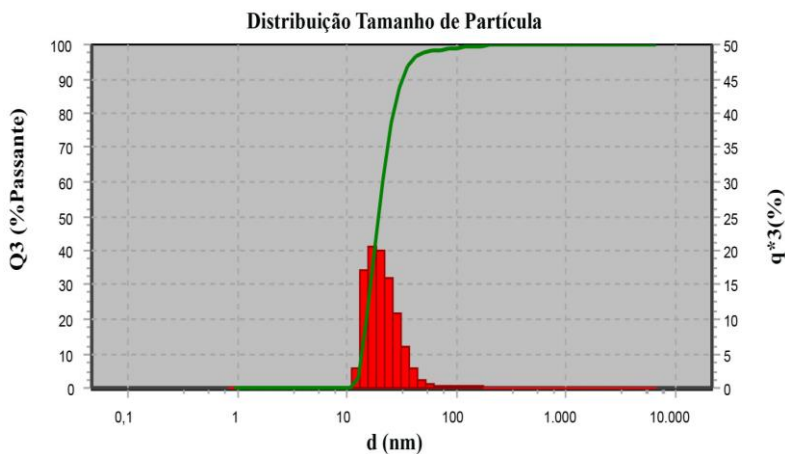


Gráfico 34 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 14 não calcinado.



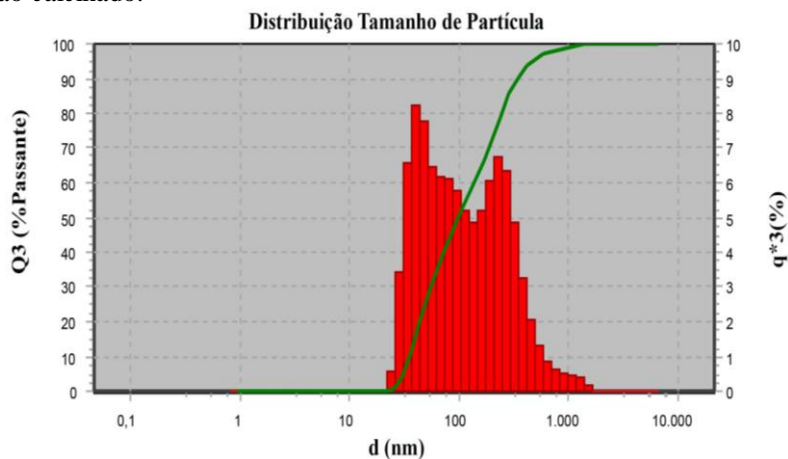
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 35 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 15 não calcinado.



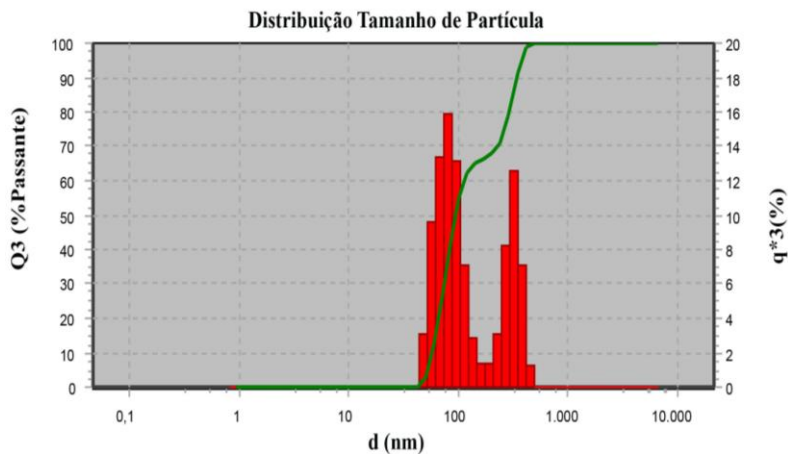
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 36 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 17 não calcinado.



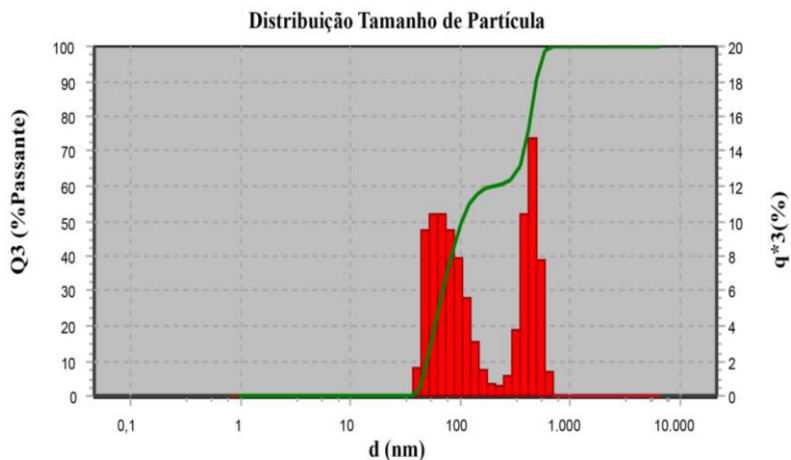
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 37 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 18 não calcinado.



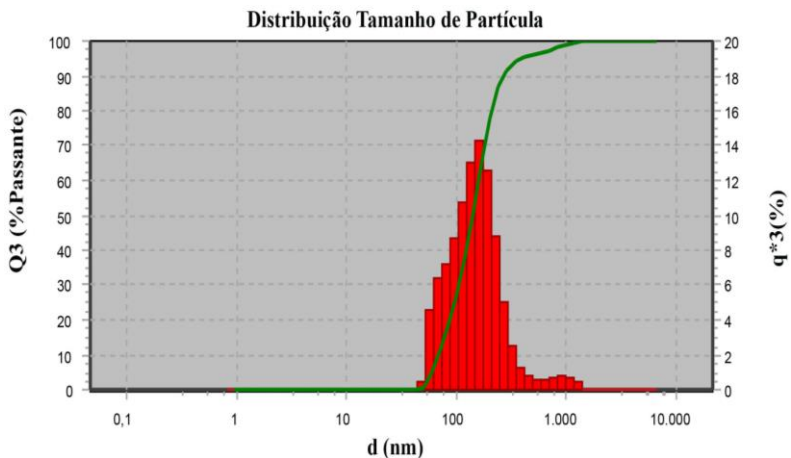
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 38 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 19 não calcinado.

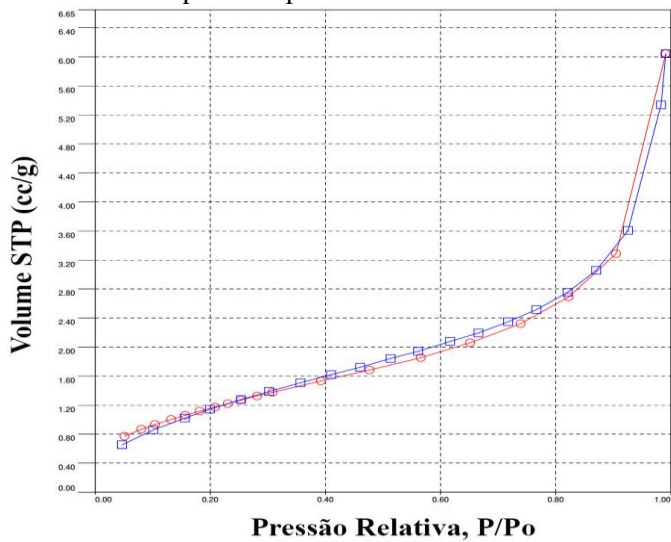


Fonte: Autor (2017).

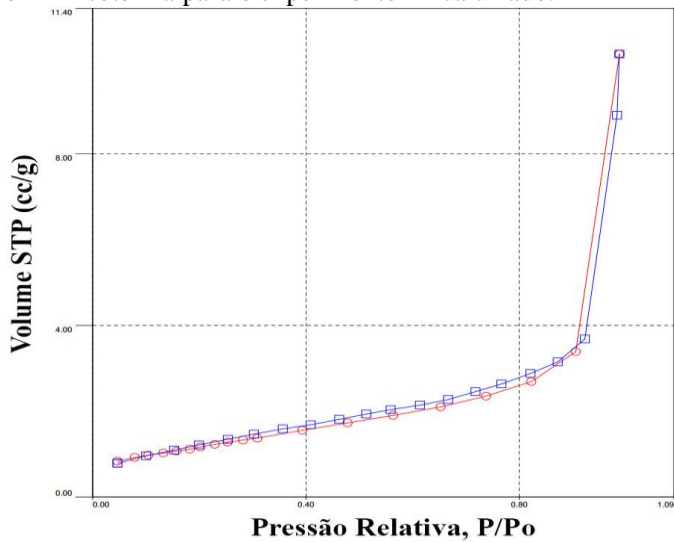
Gráfico 39 - Distribuição de tamanho de partícula para o experimento 20 não calcinado.



Fonte: Autor (2017).

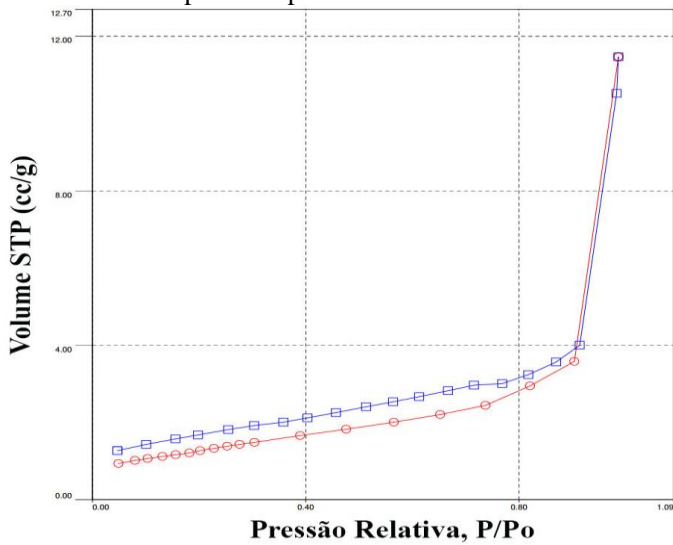
**ANEXO IV****Gráfico 40 - Isoterma para o experimento 5 calcinado.**

Fonte: Autor (2017).

**Gráfico 41 - Isoterma para o experimento 11 calcinado.**

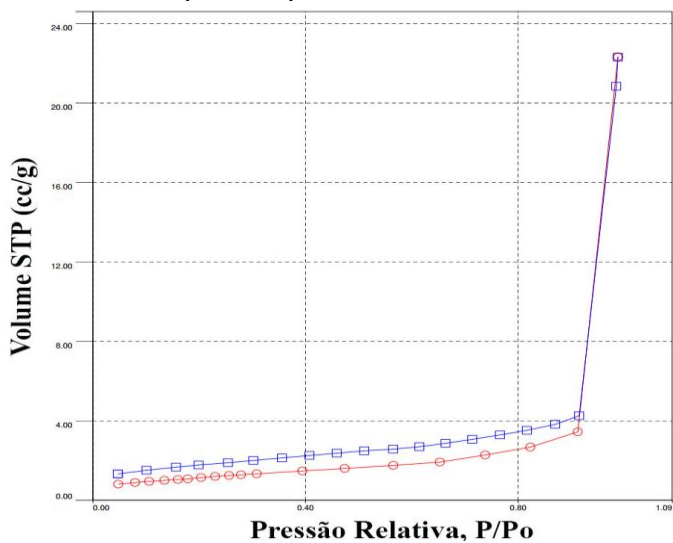
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 42 - Isoterma para o experimento 13 calcinado.



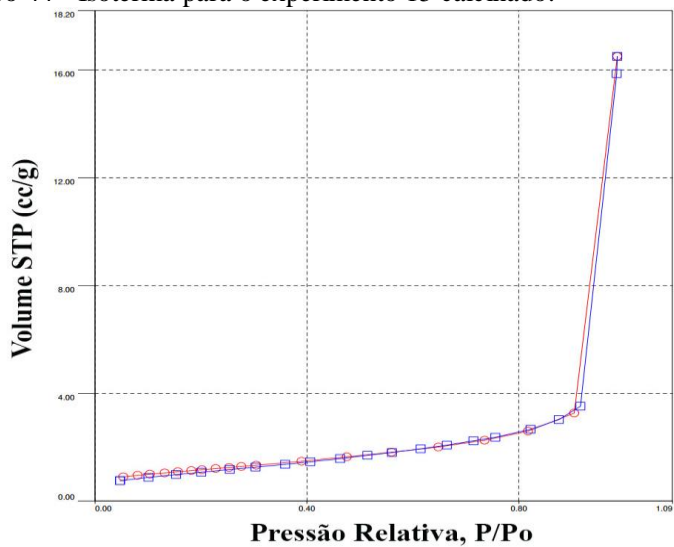
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 43 - Isoterma para o experimento 14 calcinado.



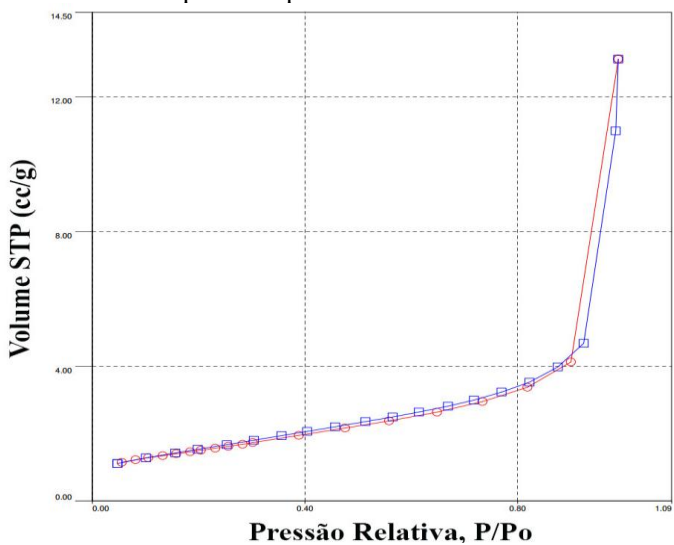
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 44 - Isoterma para o experimento 15 calcinado.



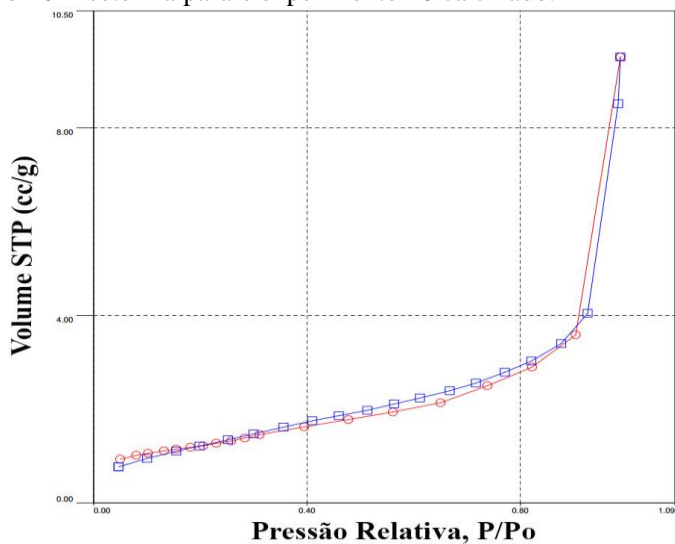
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 45 - Isoterma para o experimento 17 calcinado.



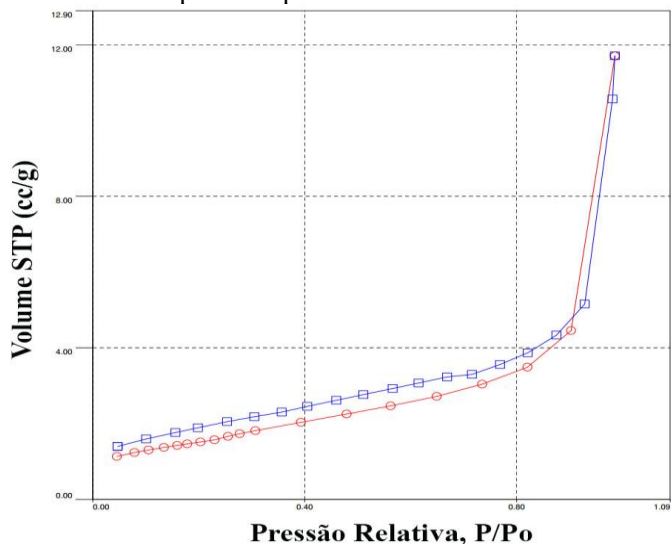
Fonte: Autor (2017).

Gráfico 46 - Isoterma para o experimento 18 calcinado.



Fonte: Autor (2017).

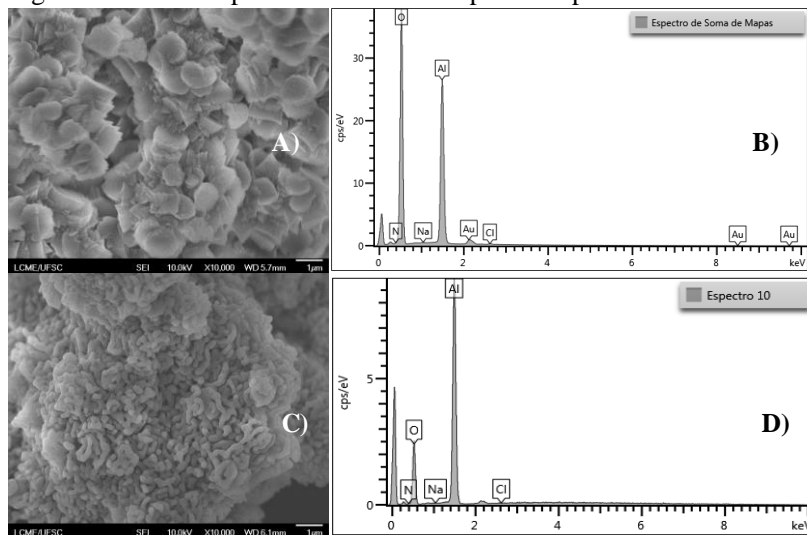
Gráfico 47 - Isoterma para o experimento 19 calcinado.



Fonte: Autor (2017).

## ANEXO V

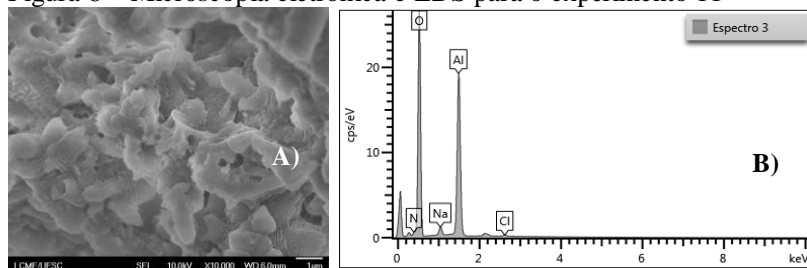
Figura 7 - Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 5



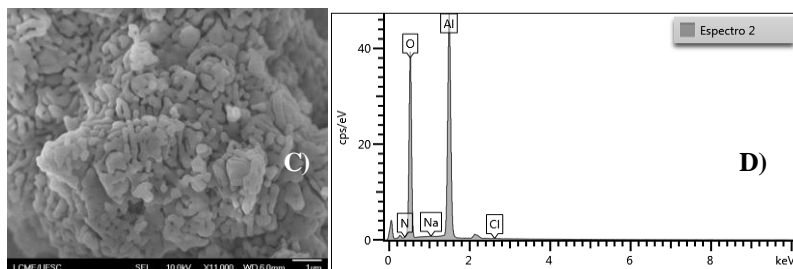
A) Imagem ampliada 10000 X do experimento 5 não calcinado; B) Gráfico da composição química do experimento 5 não calcinado; C) Imagem ampliada 10000 X do experimento 5 calcinado e D) Gráfico da composição química do experimento 5 calcinado.

Fonte: Autor (2017).

Figura 8 – Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 11

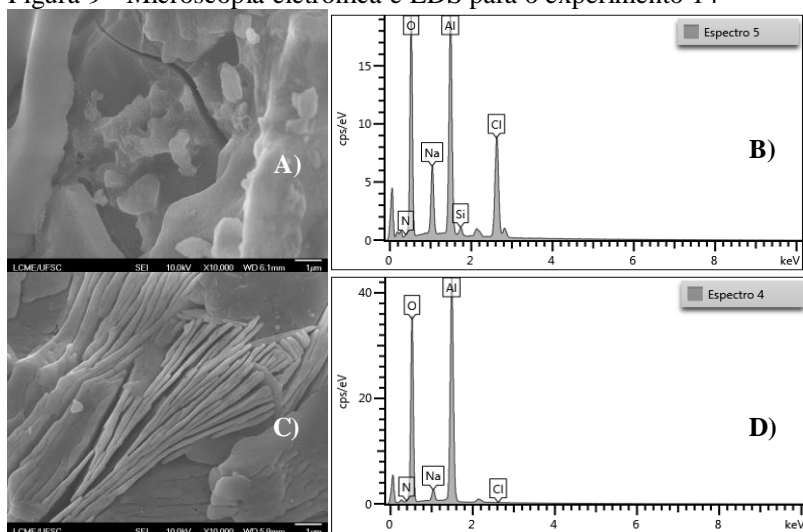






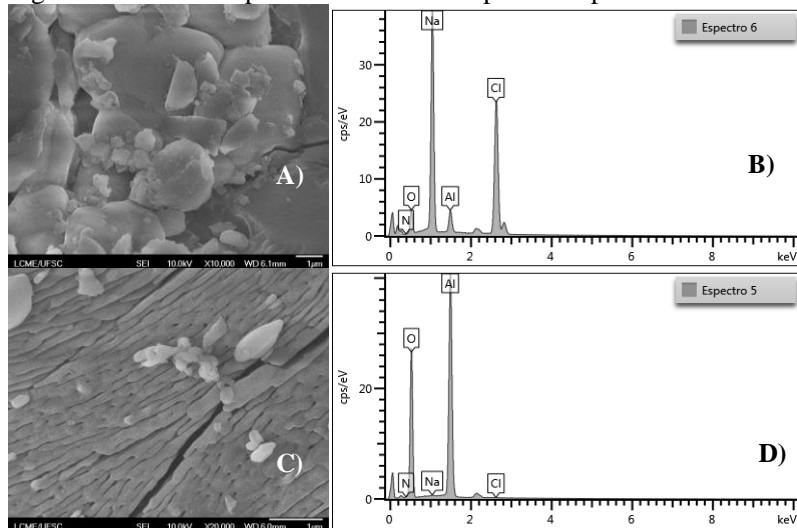
A) Imagem ampliada 10000 X do experimento 11 não calcinado; B) Gráfico da composição química do experimento 11 não calcinado; C) Imagem ampliada 11000 X do experimento 11 calcinado e D) Gráfico da composição química do experimento 11 calcinado.  
Fonte: Autor (2017).

Figura 9 - Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 14



A) Imagem ampliada 10000 X do experimento 14 não calcinado; B) Gráfico da composição química do experimento 14 não calcinado; C) Imagem ampliada 10000 X do experimento 14 calcinado e D) Gráfico da composição química do experimento 14 calcinado.  
Fonte: Autor (2017).

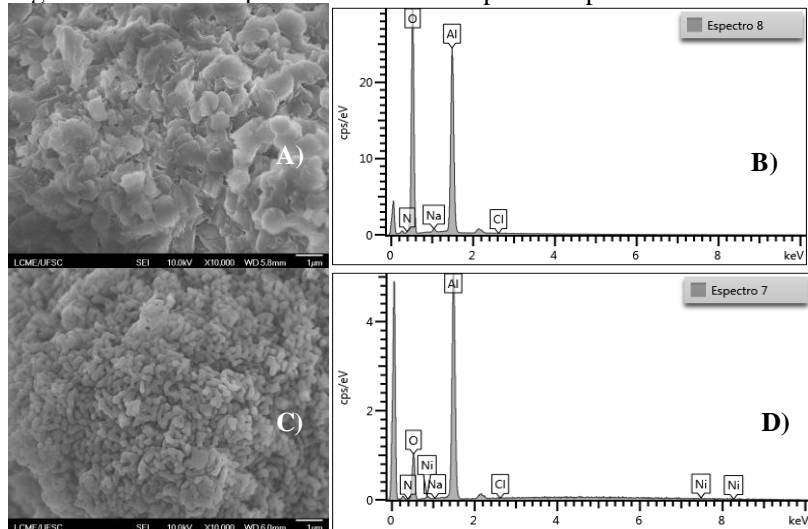
Figura 10 - Microscopia eletrônica e EDS para o Experimento 15



A) Imagem ampliada 10000 X do experimento 15 não calcinado; B) Gráfico da composição química do experimento 15 não calcinado; C) Imagem ampliada 20000 X do experimento 15 calcinado e D) Gráfico da composição química do experimento 15 calcinado.

Fonte: Autor (2017).

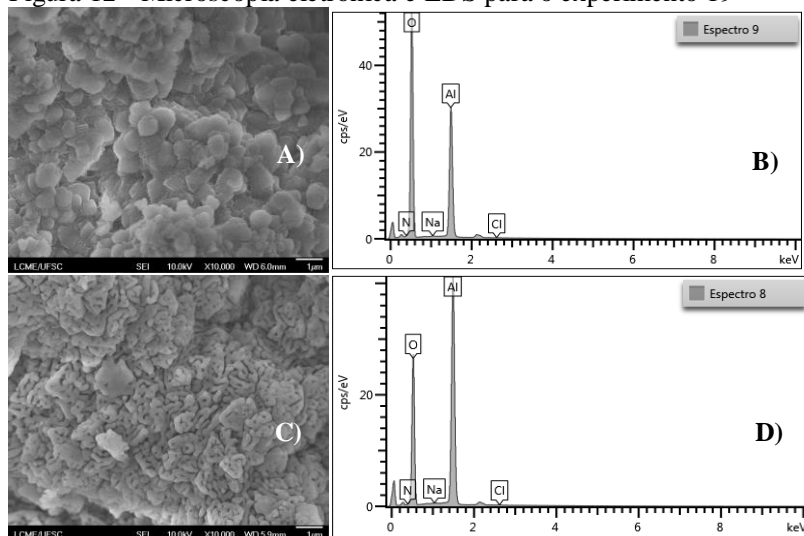
Figura 11 - Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 18



A) Imagem ampliada 10000 X do experimento 18 não calcinado; B) Gráfico da composição química do experimento 18 não calcinado; C) Imagem ampliada 10000 X do experimento 18 calcinado e D) Gráfico da composição química do experimento 18 calcinado.

Fonte: Autor (2017).

Figura 12 - Microscopia eletrônica e EDS para o experimento 19



A) Imagem ampliada 10000 X do experimento 19 não calcinado; B) Gráfico da composição química do experimento 19 não calcinado; C) Imagem ampliada 10000 X do experimento 19 calcinado e D) Gráfico da composição química do experimento 19 calcinado.

Fonte: Autor (2017).